AUTOMATISIERTE ANALYSE VON NMR-SPEKTREN

SYNTHESEN FÜR PENTACHLORPHENYLSUBSTITUIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN

Winfried Boenigk

1984

Diss Düsseldorf

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0024

Automatisierte Analyse von NMR-Spektren

Synthesen für pentachlorphenylsubstituierte Phosphorverbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Winfried Boenigk

aus Düsseldorf

1984

Referent: Prof. Dr. G. Hägele

Korreferent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1984

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. G. Hägele

ausgeführt.
Für Themenstellung, Betreuung und großzügige
Unterstützung dieser Arbeit danke ich meinem
Doktorvater herzlich.

Dem Direktor des Institutes

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

danke ich für die Bereitstellung von Instituts-
mitteln und die Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis Teil I

Automatisierte Analyse von NMR-Spektren

		Seite
1.	Einleitung	2
2.	Spektrenvorbereitung mit SPECPREP	9
3.	Der Spektrengenerator DSYM	18
4.	Der Spiralalgorithmus	26
5.	Glättung der Fehlerhyperfläche	32
6.	Anwendungsbeispiele für DAVSYM und DAVSYM2	41
6.1	Acetophenon	41
6.2	n-Butylphosphonsäuredichlorid	44
6.3	Trans-1,2-dibromhexafluorcyclobutan	48
6.4	Cyclopentan in nematischer Phase	52
7.	Der Spektrengenerator CYM	59
8.	Anwendungsbeispiel für DAVCYM und DAVCYM2	67
8.1	Perfluorisobuten	67
9.	Zusammenfassung	72
10.	Literaturverzeichnis	74
Anhang 1	Eingabebeschreibung SPECPREP	77
Anhang 2	Eingabebeschreibung DAVSYM und DAVSYM2	82
Anhang 3	Eingabebeschreibung DAVCYM und DAVCYM2	91
Anhang 4	Programmstruktur von DAVSYM und DAVSYM2	95
Anhang 5	Programmstruktur von DAVCYM und DAVCYM2	96
Anhang 6	COMMON-Struktur von DAVSYM und DAVSYM2	97
Anhang 7	COMMON-Struktur von DAVCYM und DAVCYM2	102

Inhaltsverzeichnis Teil II

Synthesen für pentachlorphenylsubstituierte Phosphorverbindungen

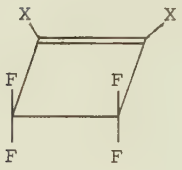
		Seite
1.	Einleitung	105
2.	Reduktive Michaelis-Becker-Reaktion: Darstellung des (Pentachlorphenyl)-phosphonigsäurediethylesters (21)	106
3.	Umsetzungen des (Pentachlorphenyl)-phosphonigsäurediethylesters (21)	115
3.1	Oxidation und Sulfurierung	115
3.2	Michaelis-Arbuzov-Reaktionen von 21	117
3.3	Reaktionen mit protischen Lösungsmitteln	121
4.	Zusammenfassung	125
5.	Experimenteller Teil	127
6.	Literaturverzeichnis	133

Teil I

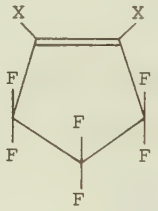
Automatisierte Analyse von NMR-Spektren

1. Einleitung

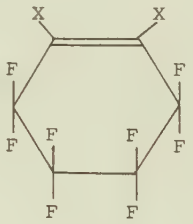
Kenntnisse der kernresonanzspektroskopischen Theorie gehören heute zum Rüstzeug der modernen präparativen und strukturanalytischen Chemie. Die korrekte Interpretation der charakteristischen Parameter chemische Verschiebung δ und Kopplungskonstante J liefert dem Chemiker Hinweise auf die molekulare Geometrie sowie auf dynamische Prozesse inter- und intramolekularer Natur. Komplexe NMR-Spektren gestatten jedoch häufig keinen direkten Zugriff auf die gesuchten Größen δ und J. So hatten zum Beispiel frühere Studien des Arbeitskreises zum Ziel, fluorierte Zyklen des Typs



1



2



3

a X = Cl

b X = F

darzustellen und deren Reaktionen mit Trimethylphosphit zu Phosphonsäureestern (X = $P(O)(OMe)_2$) zu untersuchen. Während die ^{19}F-NMR-Spektren der Edukte 1a, 1b und 2a durch klassische Methoden der Spektralanalyse [1-10] verständlich wurden, gelang es seinerzeit jedoch nicht, die überaus komplexen Spektralpattern von 2b (Abb.1.1), 3a und 3b aufzuklären. Daher entstand das Interesse an fortgeschrittenen Programmen zur Berechnung größerer Spinsysteme unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften von Modellsubstanzen.

Verzichtet man bei der Berechnung von Spinsystemen auf eine mögliche Faktorisierung der Hamilton-Matrix, so gelangt man mit LAOCOON [11] bei wachsender Größe der

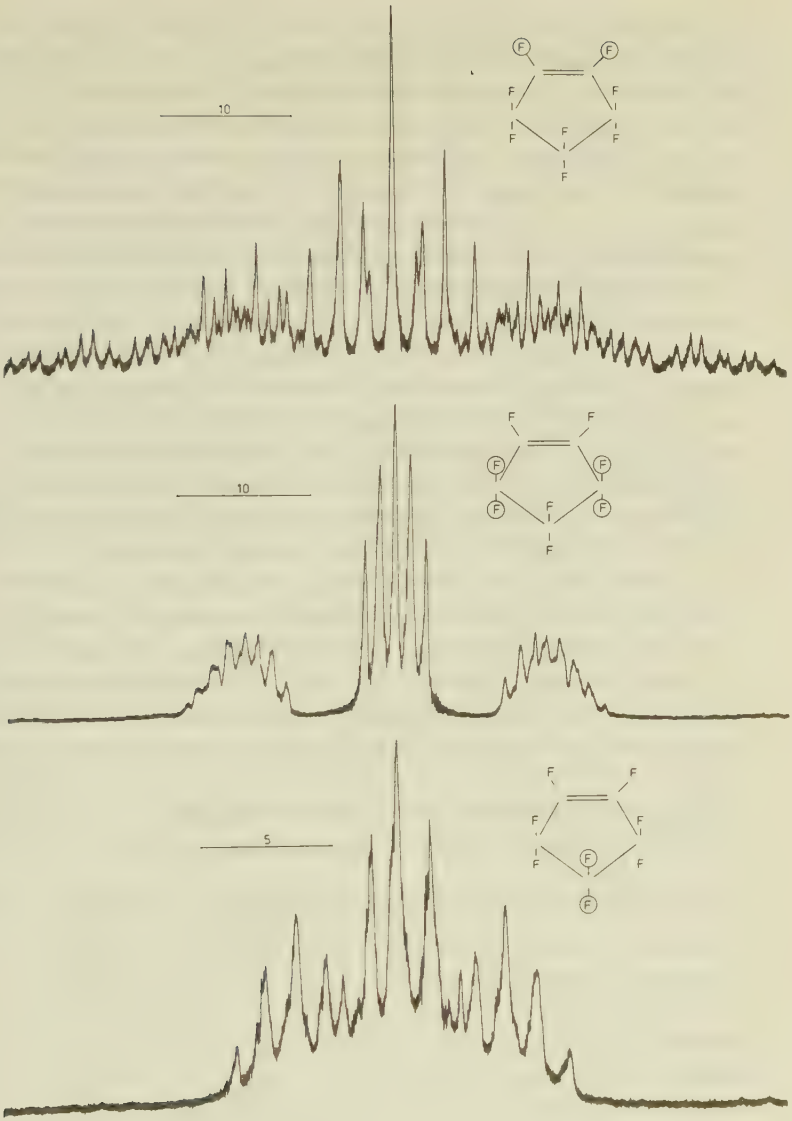


Abb.1.1 84.665 MHz ^{19}F-Spektrum von Perfluorcyclopenten (2b) Bei allen Spektren dieser Arbeit nimmt die Frequenz von links nach rechts ab.

Spinsysteme rasch an die Grenze der Wirtschaftlichkeit. Die Einführung von Symmetriebetrachtungen bietet die Möglichkeit, auch größere Spinsysteme zu simulieren. Man unterscheidet hierbei zwischen magnetischer und chemischer Äquivalenz spinaktiver Kerne. Die Programme UEANMR [12] und NUMAR [13] berücksichtigen die Faktorisierung bei Spinsystemen mit magnetisch äquivalenten Kerngruppen. Das Prinzip der chemischen Äquivalenz wird erstmals in LACX [14] und NUMAR angewendet. Diese wichtige Vereinfachung bleibt aber auf ein zweizähliges Symmetrieelement beschränkt. Erst die Programme SYMTRY [15,16] und CYMTRY [16] nutzen chemische Äquivalenz allgemeiner Symmetrie, CYMTRY zusätzlich magnetische Äquivalenz. Weil die letzteren Programme durch eine maschinenabhängige Programmierung auf den Großrechner CYBER 72/76 festgelegt sind, fanden sie keine Anwendung. Das überarbeitete Konzept von SYMTRY wurde schließlich mit DSYMPLOT [17-19] allgemein zugänglich. DSYMPLOT kann zusätzlich zu SYMTRY auch Spektren in anisotropen Phasen simulieren. CYMTRY liegt inzwischen in einer auf allen Rechnern leicht adaptierbaren Form als CYMPLOT [20] vor. Die Entwicklung von Programmen zur Direktberechnung von NMR-Spektren fand mit DSYMPLOT und CYMPLOT einen logischen Abschluß.

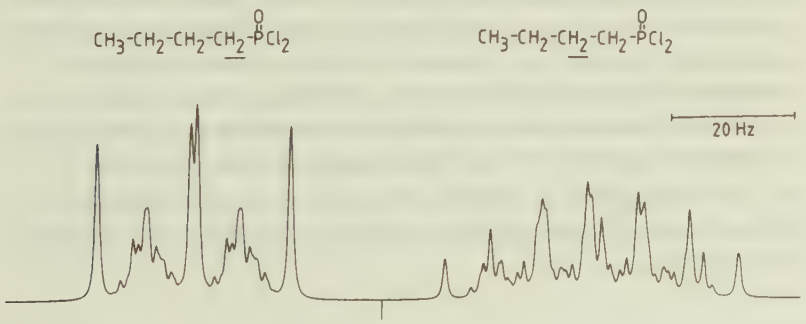
Tab.1.1 Übersicht der wichtigsten Programme zur Berechnung von NMR-Spektren

Programm	Jahr	magnetische Äquivalenz	chemische Äquivalenz	iterativ
LAOCOON	1964	-	-	+ [11]
UEANMR	1967	+	-	- [12]
UEANMRITR	1970	+	-	+ [21]
LACX	1971	-	C_2	+ [14]
NUMARIT	1971	+	C_2	+ [13]
DSYMPLOT	1981	-	+	- [17-19]
CYMPLOT	1982	+	+	- [20]

In den meisten praktischen Fällen muß zur Interpretation

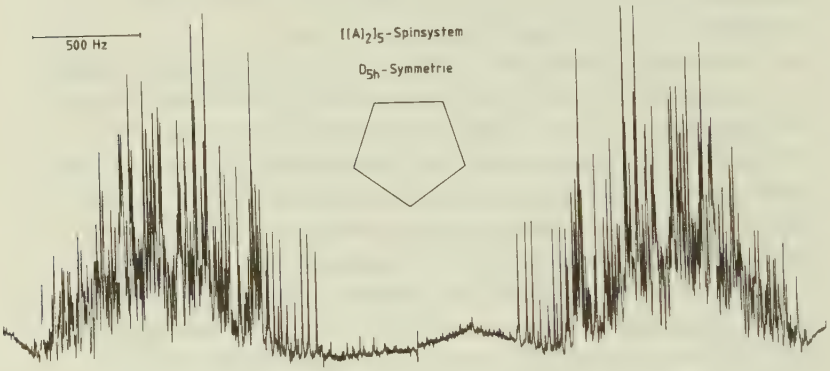
eines Spektrums eine iterative Verfeinerung geschätzter Parameter mit dem Ziel einer bestmöglichen Übereinstimmung von quantenmechanischem Modell und Experiment erfolgen. Deshalb wurden schon bald iterative Versionen der Spektrengeneratoren (vgl. Tab.1.1) erstellt. Ziel dieser Arbeit ist, auch für DSYMPLOT und CYMPLOT einen geeigneten Iterationsalgorithmus zu implementieren.
Die iterativen Programme in Tab.1.1 benutzen ein einheitliches Verfahren. Mit einem geschätzten Parametersatz wird ein Spektrum berechnet. Nun sucht man visuell nach übereinstimmenden Linienmustern im experimentellen und berechneten Spektrum. Jeder identifizierten berechneten Resonanz wird die Frequenzlage der entsprechenden experimentellen Linie zugewiesen. Eine anschließende iterative Parameterverfeinerung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate soll experimentelle und berechnete Übergangsfrequenzen zur Deckung bringen. Abgesehen von mehrdeutigen Lösungen durch Nichtberücksichtigen der Übergangsintensitäten hat diese Methode den schwerwiegenden Nachteil, daß sie bei falscher Linienzuordnung divergiert. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist aber nur möglich, wenn der geschätzte Parametersatz schon sehr nah an der wahren Lösung liegt. Dies ist umso unwahrscheinlicher, je komplexer das Spektrum aussieht. An die Grenze der Durchführbarkeit stößt das Verfahren, wenn durch starke Überlappung vieler Linien diese nicht mehr separierbar sind (Abb.1.2) oder aber die

Abb.1.2 360 MHz ^{1}H-Teilspektrum von n-Butylphosphonsäuredichlorid



Zahl der Linien so groß ist, daß eine Linienzuweisung unmöglich wird (Abb.1.3). Gerade für die Berechnung derart

Abb.1.3 270 MHz ^{1}H-Spektrum von Cyclopentan in nematischer Phase



komplexer Spektren wurden DSYMPLOT und CYMPLOT entwickelt. Deshalb wäre die Wahl der vorgestellten Iterationsmethode nicht der praktischen Problemstellung angemessen. Es muß vielmehr eine Methode gefunden werden, in welcher der Schritt einer Linienzuweisung entfällt.
Bedenkt man, daß mit heutigen Spektrometern routinemäßig gut aufgelöste Spektren in digitaler Form erhältlich sind, liegt der Versuch nahe, ein solches aus Frequenz- Intensitätspaaren bestehendes Spektrum als Iterationsgrundlage zu wählen. Einem solchen "lineshape" sind außer den Linienlagen zusätzliche Informationen über Intensitäten und Relaxationszeiten entnehmbar, wodurch der Grad an Überbestimmung wesentlich zunimmt. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist zudem besser erfaßbar, weil die Abweichungen zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum an jedem Datenpunkt in die Fehlerrechnung eingehen. Im oben beschriebenen Verfahren werden in der Fehlerrechnung lediglich die Frequenzabweichungen zugewiesener Linien berücksichtigt.

Bei Benutzung des lineshapes treten jedoch für nichtlineare Minimierungsverfahren typische Schwierigkeiten auf, einen Parametersatz so zu variieren, daß das absolute Minimum der Fehlerquadrate gefunden wird. Für NMR-Spektren mit scharfen Resonanzen existieren im Fehlerraum viele tiefe lokale Minima immer wenn irgendwelche experimentelle und berechnete Linien zusammenfallen. Das globale Minimum muß sich hierbei nicht wesentlich von den unzähligen Nebenminima unterscheiden. Bei derartiger Strukturierung der Fehlerhyperfläche bleibt ein iteratives Verfahren mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit in irgendeinem lokalen Minimum stecken. P. Diehl et al. [22,23] beschäftigten sich mit diesem grundlegenden Problem bei der Entwicklung des Programmes STREAK. G. Binsch und D.S. Stephenson griffen die Ansätze von P. Diehl auf und testeten verschiedene mathematische Möglichkeiten, eine Fehlerhyperfläche zu glätten. Die systematische Suche war erfolgreich und es entstanden die Programme DAVINS [24,25] und DANSOM [26] (Flüssigkristallvariante von DAVINS). Diese Programme bewährten sich in der praktischen Anwendung [25,27]. Die Resultate überzeugten uns derart, daß der Spiralalgorithmus in einer hier überarbeiteten Form für die Entwicklung einer iterationsfähigen Version von DSYMPLOT und CYMPLOT übernommen werden sollte. Die Notwendigkeit unserer hier vorgestellten Entwicklungsarbeiten wird verständlich wenn man bedenkt, daß bei einer durchschnittlichen automatisierten (keine manuelle Linienzuweisung) Analyse das Spektrum mehrere hundert Mal berechnet wird. Die Effizienz der Spektrensynthese entscheidet letztlich über den Erfolg des neuen Iterationskonzeptes. DAVINS ist jedoch auf den Spektrengenerator NUMAR (nur ein zweizähliges Symmetrieelement) fixiert und DANSOM berücksichtigt überhaupt keine chemische Äquivalenz. Die Einführung chemischer Äquivalenz allgemeiner Symmetrie bedeutet somit einen wesentlichen Fortschritt.

So entstand durch Kombination von DAVINS und DSYMPLOT das Programm DAVSYM, welches sich zur Analyse von Kernresonanz-

spektren in Systemen mit bis zu 10 spinaktiven Kernen I=1/2 unter Berücksichtigung chemischer Äquivalenz allgemeiner Symmetrie eignet. Der zusätzliche Einbau des composite-particle-Prinzips (magnetische Äquivalenz) führte zu DAVCYM (DAVINS und CYMPLOT). Hier wird magnetische Äquivalenz bei Systemen von bis zu 9 composite-particle-Gruppen mit einem Gesamtspin I=15/2 angewendet.
Mit den Varianten DAVSYM2 und DAVCYM2 gelingt auch die Analyse von Spektren, deren informationsrelevante Teilbereiche durch Frequenzbänder ohne Resonanzlinien getrennt sind.
Der Gang einer Spektrenanalyse mit diesen Programmen kann in vier Schritte unterteilt werden:

1) Aufnahme des Spektrums
2) Übertragung des lineshapes auf einen Großrechner
3) mathematische Vorbehandlung des experimentellen Spektrums zur Beseitigung von Phasenfehlern und zur Verringerung des Rauschens
4) iterative Parameterverfeinerung

In nachfolgenden Teilen der vorgelegten Dissertation wird über die Grundlagen, den Aufbau und die erfolgreiche Anwendung der hier entstandenen Programme berichtet. Die Ergebnisse lassen erwarten, daß die neuen Programme nützliche Instrumente für weitere Anwenderkreise werden.

2. Spektrenvorbereitung mit SPECPREP

Für eine iterative Parameterverfeinerung ohne manuelle Linienzuweisung wird das experimentelle Spektrum in der Regel vom Spektrometer auf einen Großrechner übertragen. Dies kann über Magnetband oder direkte Datenübermittlung geschehen. Floppy-disks oder Lochstreifen sind aus Kompatibilitätsgründen nicht zu empfehlen. Besteht nicht die Möglichkeit eines Datentransfers, so muß die Digitalisierung des experimentellen lineshape entweder von Hand oder mit halbautomatischen Digitalisierhilfen erfolgen. Experimentelle Spektren können Fehler aufweisen, die eine automatisierte Behandlung erschweren oder eine Iteration gar unmöglich machen. Den wichtigsten Einfluß haben hierbei Artefakte wie Phasenfehler und Rauschüberlagerung. Die Beseitigung solcher Spektrenverfälschungen haben G. Binsch und D.S. Stephenson [25] in ihrem Programm DAVINS vorgesehen. Sie schlossen an die Spektrenkorrektur im gleichen Programmlauf eine iterative Parameterverfeinerung an. Bei unserer praktischen Arbeit mit der automatisierten Iterationsmethode erwies es sich als vorteilhaft, das Spektrum vor der Iteration visuell zu beurteilen. Deshalb wurde die Vorbereitung aus dem Iterationsprogramm herausgezogen. Das so entstandene Programm SPECPREP (Akronym für spectral preparation) kann für alle in dieser Arbeit vorgestellten Iterationsprogramme verwendet werden. Die Änderung eines experimentellen Spektrums kann fortlaufend überwacht werden, da nach jedem Korrekturschritt das Ergebnis durch einen Kontrollplot dokumentiert wird (vgl. Abb.2.1). Eine detaillierte Beschreibung der Eingabepositionen ist in Anhang 1 wiedergegeben. SPECPREP führt folgende Vorbereitungsarbeiten durch:

- Beseitigung von Phasenfehlern, wiggles und elektronischen spikes
- statistische Rauschentfernung
- Auswahl der spektralen Teilbereiche
- Reduktion der Datenpunkte
- Erstellen einer verarbeitungsfertigen Spektrendatei.

Einlesen des digitalisierten Spektrums

SPECPREP verarbeitet sowohl manuell digitalisierte Spektren als auch Magnetbänder. Bei der manuellen Eingabe ist zu beachten, daß die Belegung der Frequenzachse mit Datenpunkten äquidistant erfolgen muß. Bei Spektren aus FT-Aufnahmen ist dies generell der Fall. Der lineshape ist dann durch Angabe einer Frequenzgrenze (O1), der spektralen Breite (SW) und der Zahl digitaler Intensitätswerte hinreichend definiert. Für die Verarbeitung von Magnetbändern ist das Unterprogramm CONVER vorgesehen, welches den Spektrometercode in Intensitätswerte konvertiert. CONVER wandelt ein vom Varian 620 L Magnetbandsystem beschriebenes 9-Spur-Band in den CYBER 175 Code. Für andere Magnetbandsysteme und Großrechner muß diese Subroutine entsprechend geändert werden.

Ermittlung des statistischen Rauschens

Experimentelle Spektren werden durch ein mehr oder weniger starkes Grundlinienrauschen überlagert. Da dieses Rauschen bei der Behandlung mit SPECPREP reduziert wird, soll aus statistischen Gründen vor der Spektrenkorrektur die Standardabweichung des Rauschens RNOIS ermittelt werden. Hierfür wird ein Bereich des Spektrums ohne Absorptionslinien definiert. Da die Grundlinie in diesem Bereich nicht mit der Frequenzachse zusammenfallen muß, wird die statistische Grundlinienintensität von den Datenpunkten s_i subtrahiert.

$$RNOIS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n} - \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i}{n}\right)^2} \qquad (2.1)$$

n Zahl der Datenpunkte im definierten Spektrenabschnitt

Der so ermittelte rms-Wert des Rauschens hat auf den weiteren Verlauf der Rechnung keinen Einfluß.

Basislinienkorrektur

Phasenfehler eines experimentellen Spektrums können die Richtung einer Parametersuche verfälschen. Es wird Intensität vorgetäuscht, wo keine Übergänge erwartet werden. Deshalb muß vor einer Iteration eine Basislinienkorrektur mit Sorgfalt durchgeführt werden, da von ihrer Güte oft der Erfolg einer Iteration abhängt. Eine Überwachung kann am besten durch visuelle Kontrolle des Plots erfolgen. Es werden mehrere Möglichkeiten der Basislinienkorrektur alternativ angeboten.

a) Lineare Basislinienkorrektur

Für die Berechnung einer linearen Korrektur werden die ersten und letzten 2% der Datenpunkte eines Spektrums berücksichtigt. Aus den durchschnittlichen Funktionswerten der Randbereiche und der dazwischenliegenden Punktzahl wird die durchschnittliche Steigung der Basislinie pro Datenpunkt ermittelt. Durch Subtraktion dieser geschätzten Basislinie vom Spektrum wird ein linearer Trend der Basislinie kompensiert. Diese Methode führt nur zu befriedigenden Ergebnissen, wenn sich in den Randbereichen des Spektrums keine Absorptionen befinden und die Basislinie nicht von breiten Signalen verformt wird. Letzteres kommt vor allem bei Spektren orientierter Moleküle vor.

b) Basislinienkorrektur durch eine Fourierserie

Dieses Verfahren basiert auf einem von G.A. Pearson [28] beschriebenen Basislinienglättungsalgorithmus. Das Verfahren wurde von G. Binsch dahingehend modifiziert, daß als Glättungsfunktion kein Polynom, sondern eine Fourierserie entwickelt wird. Bei einer automatischen nichtlinearen Basislinienkorrektur kommt es auf die Erkennung einer Basislinie mit numerischen Mitteln an. Erwartet wird, daß die Basislinie eines Spektrums $\vec{s}$ auf der Frequenzachse liegen sollte. Für alle Intensitätswerte s_i, die sich in einem Intensitätsband um diese Achse befinden, wird die

Basislinienstandardabweichung σ iterativ berechnet.

$$\sigma = \frac{\sum_i s_i^2 \cdot h(u\sigma - |s_i|)}{1 + \sum_i h(u\sigma - |s_i|)} \qquad (2.2)$$

Für die Heaviside Funktion $h(u\sigma - |s_i|)$ gelten folgende Bedingungen:

$$h(u\sigma - |s_i|) = 1 \iff u\sigma \geq |s_i|$$

$$h(u\sigma - |s_i|) = 0 \iff u\sigma < |s_i|.$$

Für die Berechnung von σ werden also nur Punkte des Intensitätsintervalls $[-u\sigma;u\sigma]$ berücksichtigt. Zu Beginn der Iteration wird σ der Wert ∞ zugewiesen. Bei richtiger Wahl von u konvergiert σ schnell gegen einen Grenzwert, die selbstkonsistente Basislinienstandardabweichung. Alle Intensitätswerte s_i im Intervall $[-v\sigma;v\sigma]$ werden als zur Basislinie zugehörig definiert. Es ist evident, daß v kleiner als u gewählt werden muß, da die "Füße" der Absorptionslinien bei der Berechnung von σ eingeschlossen werden. Pearson [28] optimierte die Werte von u und v experimentell.

$$u = 4.0 \qquad 2.0 \leq v \leq 3.0$$

Für die so ermittelten Basislinienpunkte wird eine Fourierserie entwickelt, die als Korrekturfunktion $\vec{g}$ vom gesamten Spektrum subtrahiert wird.

$$\vec{s}' = \vec{s} - \vec{g} \qquad (2.3)$$

Es resultiert ein korrigiertes Spektrum $\vec{s}'$. Der gesamte Vorgang wird wiederholt bis das Verfahren konvergiert (Konvergenzkriterium 0.125σ) oder nach 10 Iterationen abgebrochen wird. Alle unter das Grundlinienrauschen hinausragenden Signale (wiggles, spikes) werden entfernt.

c) Kombination von linearer Basislinienkorrektur und Korrektur durch eine Fourierserie

Eine Kombination der unter a) und b) beschriebenen Verfahren ist angezeigt, wenn ein klarer Basislinientrend sicht-

bar ist, aber andere nichtlineare Effekte nicht ausgeschlossen werden können. Die Korrekturfunktion $\vec{g}$ wird nicht nur für die Punkte im Intervall $[-v\sigma;v\sigma]$ sondern zusätzlich für eine lineare Basislinie berechnet. Diese Methode läßt das Iterationsverfahren zur Basislinienglättung in der Regel schneller konvergieren.

Glättung des Spektrums und Datenreduktion

Das Rauschen eines experimentellen Spektrums $\vec{s}$ wird durch eine kubische Glättung im Unterprogramm SMOOTH reduziert. Es wird ein von D. Ziessow [29] beschriebenes Konvolutionsverfahren angewendet. Ein Spektrum $\vec{s}$ bestehe aus k Datenpunkten. Für jeden Intensitätswert s_i wird ein neuer geglätteter Funktionswert s_i' erzeugt. In die Rechnung werden m unmittelbare Nachbarpunkte an jeder Seite einbezogen.

$$s_i' = \sum_{n=-m}^{m} F_n \cdot s_{i-n} \qquad (2.4)$$

Den 2m+1-Punkten wird eine Parabel angepaßt. Die Filterfunktion F_n liefert hierzu die statistischen Gewichte der einzelnen Datenpunkte.

$$F_n = F_{-n} = \frac{3(3m^2+3m-1-5n^2)}{(2m+3)(2m+1)(2m-1)} \qquad n = 0,1,2,\ldots,m \qquad (2.5)$$

Für alle relevanten Filterfunktionen sind die nach (2.5) erhaltenen Koeffizienten in Tab.2.1 aufgelistet. Bei m=2 gilt z.B. für den neuen Funktionswert s_i'

$$s_i' = -0.0857\, s_{i-2} + 0.3429\, s_{i-1} + 0.4857\, s_i + 0.3429\, s_{i+1} - 0.0857\, s_{i+2}$$

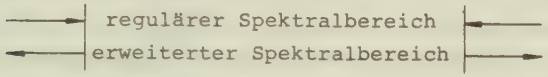
Die Filterfunktion F_n für die kubische Glättung ist identisch mit F_n der quadratischen Glättung [29]. Dies ist wichtig, da Bandenschultern (Wendepunkte) nicht durch eine Parabel darstellbar sind. Solche Schultern werden hier also nicht unterdrückt.
Die Filterfunktion muß für die Erzeugung der neuen Rand-

Tab.2.1 Konvolutionskoeffizienten F_n zur Glättung mit 2m+1-Punkten

M \ N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1.0000	0.0														
2	0.4857	0.3429	-.0857													
3	0.3333	0.2857	0.1429	-.0952												
4	0.2554	0.2338	0.1688	0.0606	-.0909											
5	0.2075	0.1958	0.1608	0.1026	0.0210	-.0839										
6	0.1748	0.1678	0.1469	0.1119	0.0629	0.0	-.0769									
7	0.1511	0.1466	0.1330	0.1104	0.0787	0.0380	-.0118	-.0706								
8	0.1331	0.1300	0.1207	0.1053	0.0836	0.0557	0.0217	-.0186	-.0650							
9	0.1190	0.1168	0.1101	0.0991	0.0836	0.0637	0.0394	0.0106	-.0226	-.0602						
10	0.1076	0.1059	0.1010	0.0928	0.0814	0.0667	0.0487	0.0275	0.0029	-.0248	-.0559					
11	0.0981	0.0969	0.0932	0.0870	0.0783	0.0671	0.0534	0.0373	0.0186	-.0025	-.0261	-.0522				
12	0.0902	0.0893	0.0864	0.0815	0.0748	0.0661	0.0555	0.0429	0.0284	0.0120	-.0064	-.0267	-.0489			
13	0.0835	0.0828	0.0805	0.0766	0.0713	0.0644	0.0559	0.0460	0.0345	0.0215	0.0069	-.0092	-.0268	-.0460		
14	0.0777	0.0771	0.0753	0.0722	0.0679	0.0623	0.0555	0.0475	0.0382	0.0277	0.0159	0.0030	-.0112	-.0267	-.0434	
15	0.0727	0.0722	0.0707	0.0682	0.0646	0.0601	0.0545	0.0479	0.0403	0.0318	0.0221	0.0115	-.0001	-.0127	-.0264	-.0411

punkte variiert werden. Binsch wählte die Reflexionsmethode, bei der das Spektrum an seinen Grenzen gespiegelt wird. Für ein Spektrum aus 1000 Datenpunkten folgt:

$$\ldots, s_3, s_2, s_1, s_2, s_3, \ldots, s_{998}, s_{999}, s_{1000}, s_{999}, s_{998}, \ldots$$



Mit dem derart erweiterten Spektrum kann die Berechnung nun auch für die Randpunkte nach (2.4) durchgeführt werden. Die erhaltenen geglätteten Datenpunkte s_i' werden erst eingesetzt, wenn das Berechnungsintervall $[s_{i-m}; s_{i+m}]$ verlassen wurde.

Die Größe von m entscheidet über die Stärke einer Glättung. Wird m größer als 10 gewählt, so spricht man von "Oversmoothing". Elektronische Spikes und Wiggles können herausgefiltert werden. Man nimmt jedoch eine Intensitätsabnahme der Bandenmaxima in Kauf.

Das beschriebene Konvolutionsverfahren wird wahlweise einmal oder zweimal durchlaufen. Bei der ersten Glättung wird F_n durch den Input vorgegeben, während die zweite Glättung durch den Reduktionsmaßstab j festgelegt ist. j ist der Quotient der Datenpunktzahl im ausgewählten Spektralbereich und der gewünschten Punktzahl nach Spektrenvorbereitung. Aus Rechenzeit- und Speicherplatzgründen muß die Zahl der Datenpunkte, die in einer iterativen Parameterverfeinerung behandelt wird, begrenzt werden. In der Standardversion können die hier vorgestellten Iterationsprogramme 1 K (1024) Datenpunkte verarbeiten. Für die Datenreduktion eines 16 K Spektrums (8 K Datenpunkte) erhält j den Wert 8. Nach Durchführung der Glättung wird jeder j-te Datenpunkt für die weitere Behandlung benutzt. Ohne die vorherige Glättung ginge zuviel Information verloren.

Herausschneiden von Teilspektren

In vielen NMR-Spektren sind Liniengruppen durch weite Frequenzbereiche ohne Signale getrennt. Da der Iterationsalgorithmus aber eine äquidistante Datenpunktverteilung fordert, wächst die Datenpunktzahl stark an, ohne daß der Informationsgehalt zunimmt. Mit den neu entwickelten Programmen DAVSYM2 und DAVCYM2 wird die Möglichkeit erschlossen, mehrere Teilspektren zu einem lineshape zu kombinieren. SPECPREP schneidet aus einem vorgegebenen Spektrum Teilbereiche heraus, die keine Linien oder unerwünschte Signale enthalten. Eine Eingabeoption steuert hierbei die Frequenzen der Schnittstellen. Zwei Anwendungsbeispiele dieser Methode werden in Kap.6.2 und 6.3 diskutiert.
Nach Beseitigung aller experimentellen Artefakte sowie Festlegung der spektralen Grenzen wird das Spektrum und die erforderlichen Kontrollinformationen in einer Datei abgespeichert. Diese kann von den Iterationsprogrammen DAVSYM, DAVSYM2, DAVCYM und DAVCYM2 verarbeitet werden.

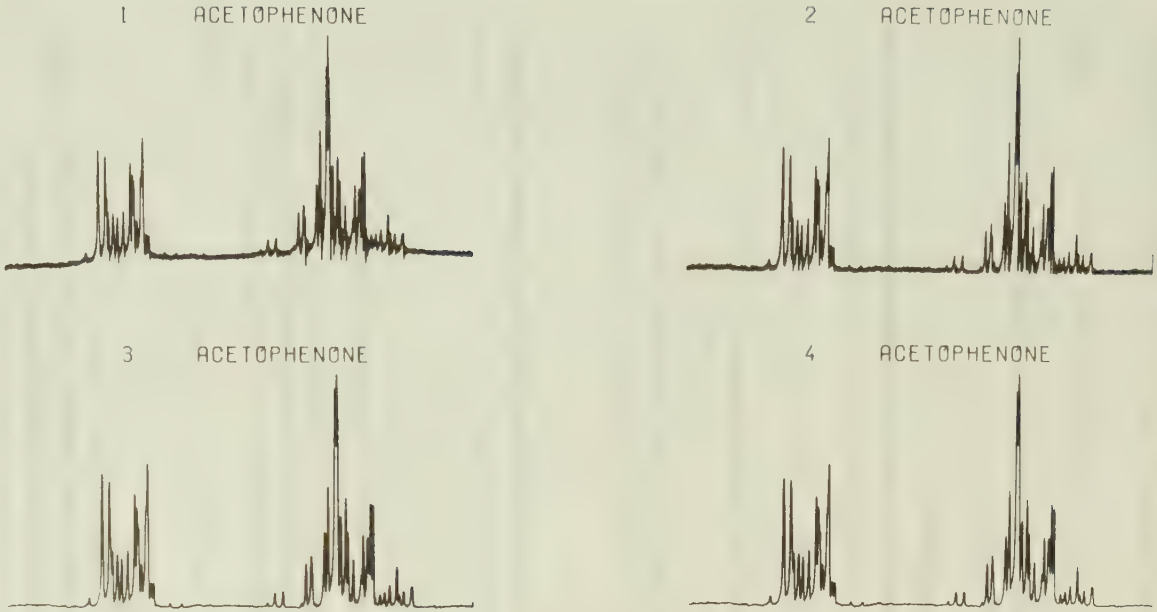


Abb.2.1 Plotoutput des Datenvorbereitungsprogrammes SPECPREP

1 digitalisiertes 100 MHz ^{1}H-cw-Spektrum der aromatischen Protonen in Acetophenon (10200 Datenpunkte)

2 phasenkorrigiertes Spektrum; negative Beiträge von wiggles sind eliminiert

3 Rauschreduktion durch kubische Glättung

4 Spektrum nach Reduktion auf 999 Datenpunkte

3. Der Spektrengenerator DSYM

Ein Spinsystem bestehe aus n Kernen mit dem Kernspin I=1/2. Die Basis des Spinraumes bilden die 2^n möglichen Basisvektoren ϕ_a.

$$\{| \phi_a >\} \qquad a = 1,2,\ldots,2^n \tag{3.1}$$

Die Matrixelemente H_{bc} der Hamilton-Matrix sind gegeben zu

$$H_{bc} = < \phi_b \mid \hat{H} \mid \phi_c >. \qquad b,c \in \{ a \} \tag{3.2}$$

$\hat{H}$ Hamilton-Operator

Es existiert eine zu H orthonormierte Matrix Ψ, die H durch eine Ähnlichkeitstransformation in die Diagonalelemente E überführt.

$$E = < \Psi \mid H \mid \Psi > \tag{3.3}$$

E Eigenwerte der Hamilton-Matrix

Ψ Eigenvektoren der Hamilton-Matrix

Die Frequenzen der erlaubten Übergänge erhält man durch Subtraktion von je zwei Eigenwerten benachbarter m_T-Werte.

$$F = E_{m_T} - E_{m_T-1} \tag{3.4}$$

Die Intensität dieser Übergänge ist dem Quadrat des Übergangsmomentes M proportional.

$$\text{Int} \sim M^2 = < \Psi_l \mid \hat{I}_x \mid \Psi_m >^2 \tag{3.5}$$

$\hat{I}_x$ Spinoperator in x-Richtung

Ψ_l, Ψ_m Eigenvektoren verbundener Übergänge

Für ein magnetisches Feld entlang der positiven z-Achse leitet sich die quantenmechanische Behandlung von gekoppelten Systemen vom Hamilton-Operator H in der Form [1,30-32]

$$\hat{H} = - \{ \sum_j \nu_j \hat{I}_{zj} + \sum_{j<k} \sum J_{jk} \hat{I}_j \hat{I}_k \} \tag{3.6}$$

ab mit

ν_j Resonanzfrequenz des Kernes j

$\hat{I}_{zj}$ Spinoperator des Kernes j in Richtung des Feldes

J_{jk} Spin-Spin-Kopplung des Kernes j zum Kern k

$\hat{I}_j$ Spinoperator des Kernes j.

Man unterscheidet den Zeeman-Term $\hat{H}_1$ der Wechselwirkung mit dem äußeren Feld

$$\hat{H}_1 = - \{\sum_j \nu_j \hat{I}_{zj}\} \tag{3.7}$$

und den Spin-Spin-Kopplungsterm $\hat{H}_2$

$$\hat{H}_2 = - \{\sum_{j<k} \sum J_{jk} \hat{I}_j \hat{I}_k\} \tag{3.8}$$

$$= - \{\sum_{j<k} \sum J_{jk} \hat{I}_{zj} \hat{I}_{zk} + \frac{1}{2} \sum_{j<k} \sum J_{jk} (\hat{I}_j^+ \hat{I}_k^- + \hat{I}_j^- \hat{I}_k^+)\}$$

Berücksichtigt man ferner Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in anisotropen Solventien so tritt der Zusatzterm $\hat{H}_3$ [33,34] auf.

$$\hat{H}_3 = - \{\sum_{j<k} \sum D_{jk} \hat{I}_{zj} \hat{I}_{zk} - \frac{1}{4} \sum_j \sum_k D_{jk} (\hat{I}_j^+ \hat{I}_k^- + \hat{I}_j^- \hat{I}_k^+)\} \tag{3.9}$$

D_{jk} Dipol-Dipol-Kopplung des Kernes j zum Kern k

Der Hamilton-Operator $\hat{H}_{aniso}$ in anisotropen Medien

$$\hat{H}_{aniso} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 \tag{3.10}$$

unterscheidet sich folglich vom Hamilton-Operator $\hat{H}_{iso}$ in isotropen Solventien lediglich durch den Term $\hat{H}_3$.

$$\hat{H}_{iso} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{3.11}$$

Die zur Berechnung eines NMR-Spektrums benötigte Rechenzeit wächst überproportional mit der Größe der Hamilton-Matrix. Die Dimension der Matrix ist durch die Zahl der 2^n Basisfunktionen festgelegt. Sie zerfällt in Submatrizen entlang der Hauptdiagonalen, da nur Basisfunktionen mit gleichem Totalspin m_T Nebendiagonalelemente $\neq 0$ ergeben können.

$$H_{bc} = \langle \phi_b | \hat{H} | \phi_c \rangle \neq 0 \iff m_T(\phi_b) = m_T(\phi_c) \tag{3.12}$$

Diese Faktorisierung sei am Beispiel der Protonen im Furan dargestellt.

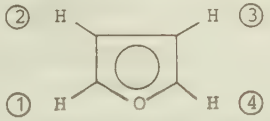


Abb.3.1 Numerierung der Protonen in Furan
Die Reihenfolge gilt für alle Basisfunktionen und Linearkombinationen.

Es handelt sich um einen 4-Spin-Fall mit 16 Basisfunktionen, die sich wie folgt auf die 5 möglichen m_T-Werte verteilen.

$m_T = +2$ $\quad |1\rangle = |\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$

$m_T = +1$ $\quad |2\rangle = |\alpha\alpha\alpha\beta\rangle$; $|3\rangle = |\alpha\alpha\beta\alpha\rangle$
$\quad |4\rangle = |\alpha\beta\alpha\alpha\rangle$; $|5\rangle = |\beta\alpha\alpha\alpha\rangle$

$m_T = 0$ $\quad |6\rangle = |\alpha\alpha\beta\beta\rangle$; $|7\rangle = |\alpha\beta\alpha\beta\rangle$
$\quad |8\rangle = |\alpha\beta\beta\alpha\rangle$; $|9\rangle = |\beta\alpha\alpha\beta\rangle$
$\quad |10\rangle = |\beta\alpha\beta\alpha\rangle$; $|11\rangle = |\beta\beta\alpha\alpha\rangle$

$m_T = -1$ $\quad |12\rangle = |\beta\beta\beta\alpha\rangle$; $|13\rangle = |\beta\beta\alpha\beta\rangle$
$\quad |14\rangle = |\beta\alpha\beta\beta\rangle$; $|15\rangle = |\alpha\beta\beta\beta\rangle$

$m_T = -2$ $\quad |16\rangle = |\beta\beta\beta\beta\rangle$.

Die 16 * 16 Hamilton-Matrix zerfällt in Submatrizen der Größe: 1 * 1 ; 4 * 4 ; 6 * 6 ; 4 * 4 ; 1 * 1.
Da die Hamilton-Matrix der zeitunabhängigen NMR-Spektren hermitisch und symmetrisch bezüglich der Hauptdiagonalen ist, wird sie für Furan durch den gestrichelten Bereich in Abb.3.2 hinreichend definiert.

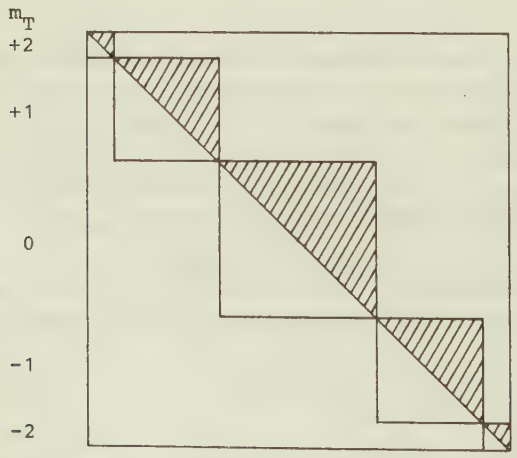


Abb.3.2 Faktorisierung der Hamilton-Matrix von Furan nach den m_T-Werten

Bei symmetrischen Spinsystemen ist eine weitere Faktorisierung der Hamilton-Matrix möglich. Das hier beschriebene Verfahren beruht auf der Projektionsoperatorenmethode [10,31]. Die Basisvektoren treten nicht mehr als reine Funktionen sondern als symmetrieadaptierte Linearkombinationen auf, die sich irreduziblen Darstellungen der vorliegenden Punktgruppe zuordnen lassen. Für jede irreduzible Darstellung Γ_μ existiert ein Projektionsoperator $\hat{P}_\mu$.

$$\hat{P}_\mu = \sum_{\hat{R}} \chi_\mu(\hat{R})\ \hat{R} \qquad (3.13)$$

$\hat{R}$ Symmetrieoperation der Punktgruppe

$\chi_\mu(\hat{R})$ Charakter der Symmetrieoperation $\hat{R}$ in der Rasse Γ_μ

Durch Anwendung der Projektionsoperatoren auf die Basisfunktionen ϕ_a erhält man die Linearkombinationen $\phi_{\mu a}$.

$$|\phi_{\mu a}> = \hat{P}_\mu\ |\phi_j> \qquad (3.14)$$

Die Erzeugung der symmetrieadaptierten Linearkombinationen sei wieder am Beispiel von Furan (Abb.3.1) demonstriert. Furan gehört zur Punktgruppe C_{2v}. Die Spinsymmetrie ist meist eine Untergruppe der Molekülsymmetrie. In diesem Fall liegt C_2-Symmetrie vor. Zusätzliche Symmetrieoperationen ergeben keine zusätzliche Information, da σ_h der Identität E bzw. σ_v der C_2-Drehung entspricht.

Die Symmetrieoperationen werden hier als zyklische Kernpermutationen dargestellt.

$\hat{E} \triangleq (1)(2)(3)(4)$

$\hat{C}_2 \triangleq (14)(23)$

Die Spinfunktionen werden entsprechend dieser Permutationsoperatoren vertauscht, z.B.

$$\hat{C}_2\ |7> = \hat{C}_2\ |\alpha\beta\alpha\beta> = |\beta\alpha\beta\alpha> = |10>$$

Die Charakterentafel der Punktgruppe C_2 ist gegeben zu

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Nach (3.13) lassen sich zwei Projektionsoperatoren konstruieren.

$$\hat{P}_A = \hat{E} + \hat{C}_2 \qquad \hat{P}_B = \hat{E} - \hat{C}_2$$

Durch Anwendung von $\hat{P}_A$ auf die Basisfunktionen $|1\rangle$ bis $|16\rangle$ erhält man die Linearkombinationen der irreduziblen Darstellung Γ_A.

$$\hat{P}_A |1\rangle = \hat{E} |1\rangle + \hat{C}_2 |1\rangle = 2 |1\rangle$$
$$\hat{P}_A |2\rangle = |2\rangle + |5\rangle = \hat{P}_A |5\rangle$$
$$\hat{P}_A |3\rangle = |3\rangle + |4\rangle = \hat{P}_A |4\rangle$$
$$\hat{P}_A |6\rangle = |6\rangle + |11\rangle = \hat{P}_A |11\rangle$$
$$\hat{P}_A |7\rangle = |7\rangle + |10\rangle = \hat{P}_A |10\rangle$$
$$\hat{P}_A |8\rangle = |8\rangle + |8\rangle = 2 |8\rangle$$
$$\hat{P}_A |9\rangle = |9\rangle + |9\rangle = 2 |9\rangle$$
$$\hat{P}_A |12\rangle = |12\rangle + |15\rangle = \hat{P}_A |15\rangle$$
$$\hat{P}_A |13\rangle = |13\rangle + |14\rangle = \hat{P}_A |14\rangle$$
$$\hat{P}_A |16\rangle = |16\rangle + |16\rangle = 2 |16\rangle$$

Die erzeugten Linearkombinationen werden auf 1 normiert.

$$|\phi_{A1}\rangle = |1\rangle$$
$$|\phi_{A2}\rangle = (|2\rangle + |5\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A3}\rangle = (|3\rangle + |4\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A4}\rangle = (|6\rangle + |11\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A5}\rangle = (|7\rangle + |10\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A6}\rangle = |8\rangle$$
$$|\phi_{A7}\rangle = |9\rangle$$
$$|\phi_{A8}\rangle = (|12\rangle + |15\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A9}\rangle = (|13\rangle + |14\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{A10}\rangle = |16\rangle$$

Die 10 Linearkombinationen der irreduziblen Darstellung Γ_A verteilen sich wie folgt auf die möglichen m_T-Werte:

m_T	
+2	$\|\phi_{A1}\rangle$
+1	$\|\phi_{A2}\rangle$, $\|\phi_{A3}\rangle$
0	$\|\phi_{A4}\rangle$, $\|\phi_{A5}\rangle$, $\|\phi_{A6}\rangle$, $\|\phi_{A7}\rangle$
-1	$\|\phi_{A8}\rangle$, $\|\phi_{A9}\rangle$
-2	$\|\phi_{A10}\rangle$

Die Gesamtzahl der Linearkombinationen muß der Zahl der Basisfunktionen entsprechen. Die fehlenden 6 Linearkombinationen gehören somit zur irreduziblen Darstellung Γ_B.

$$P_B\,|2\rangle = |2\rangle - |5\rangle = -\,P_B\,|5\rangle$$
$$P_B\,|3\rangle = |3\rangle - |4\rangle = -\,P_B\,|4\rangle$$
$$P_B\,|6\rangle = |6\rangle - |11\rangle = -\,P_B\,|11\rangle$$
$$P_B\,|7\rangle = |7\rangle - |10\rangle = -\,P_B\,|10\rangle$$
$$P_B\,|12\rangle = |12\rangle - |15\rangle = -\,P_B\,|15\rangle$$
$$P_B\,|13\rangle = |13\rangle - |14\rangle = -\,P_B\,|14\rangle$$

Die nicht aufgeführten Funktionen löschen sich aus. Es resultieren wie erwartet 6 Linearkombinationen.

$$|\phi_{B1}\rangle = (|2\rangle - |5\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{B2}\rangle = (|3\rangle - |4\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{B3}\rangle = (|6\rangle - |11\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{B4}\rangle = (|7\rangle - |10\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{B5}\rangle = (|12\rangle - |15\rangle) / \sqrt{2}$$
$$|\phi_{B6}\rangle = (|13\rangle - |14\rangle) / \sqrt{2}$$

m_T	
+2	
+1	$\|\phi_{B1}\rangle$, $\|\phi_{B2}\rangle$
0	$\|\phi_{B3}\rangle$, $\|\phi_{B4}\rangle$
-1	$\|\phi_{B5}\rangle$, $\|\phi_{B6}\rangle$
-2	

Durch Erzeugung der Linearkombinationen wird eine zusätzliche Faktorisierung der Hamilton-Matrix möglich. Es können nämlich nur Linearkombinationen, die zu einer irreduziblen Darstellung und zum gleichen m_T-Wert gehören, miteinander mischen.

$$H_{bc} = \langle \phi_{\mu b} | \hat{H} | \phi_{\mu' c} \rangle \neq 0 \iff \mu = \mu' \wedge m_T(\phi_{\mu b}) = m_T(\phi_{\mu' c}) \quad (3.15)$$

Die hergeleitete größtmögliche Ausblockung der Hamilton-Matrix von Furan ist in Abb.3.3 dargestellt (vgl. Abb.3.2).

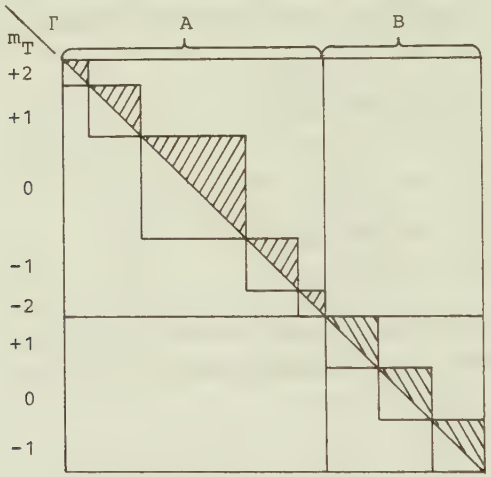


Abb.3.3 Faktorisierung der Hamilton-Matrix der Protonen in Furan nach irreduziblen Darstellungen und m_T-Werten

Im Falle entarteter Symmetrierassen werden die analog erzeugten Linearkombinationen nach dem Schmidt-Verfahren [35] orthonormiert.

Es ist möglich, die Ausblockung einer Hamilton-Matrix aus der Zyklenstruktur der Permutationsoperatoren herzuleiten ohne zuvor einen Satz von Linearkombinationen zu erstellen. Die von H. Kleindienst [36] entwickelte statistische Methode wird im Spektrengenerator DSYM angewendet. So kann zu einem frühen Zeitpunkt der Rechnung festgestellt

werden, ob ein Spinsystem die größtmögliche Submatrix überschreitet.
Das Projektionsoperatorenverfahren arbeitet bei großen Spinsystemen besonders effektiv. Bei Systemen mit bis zu 5 Kernen ist bei einmaliger Berechnung des Spektrums der Organisationsaufwand zu groß, um einen Rechenzeitgewinn zu erzielen. Das Anwendungsbeispiel Cyclopentan in nematischer Phase (Kap.6.4) hätte aber ohne diese Ausblockung der Hamilton-Matrix nicht gelöst werden können. Die Faktorisierung dieses $[[A]_2]_5$-Spinsystems nach den irreduziblen Darstellungen ist in Tab.3.1 wiedergegeben.

Tab.3.1 Dimension der Submatrizen von Cyclopentan (D_{5h})

m_T-Wert	A_1'	A_2'	E_1'	E_2'	A_1''	A_2''	E_1''	E_2''	Σ
+5	1								1
+4	1		2	2		1	2	2	10
+3	5		10	10	2	2	8	8	45
+2	8	4	24	24	4	8	24	24	120
+1	16	6	44	44	10	10	40	40	210
0	16	10	50	50	10	16	50	50	252
-1	16	6	44	44	10	10	40	40	210
-2	8	4	24	24	4	8	24	24	120
-3	5		10	10	2	2	8	8	45
-4	1		2	2		1	2	2	10
-5	1								1

Durch Einführung chemischer Äquivalenz allgemeiner Symmetrie wird nicht nur die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix sondern auch die Berechnung der Übergänge beschleunigt, da nur Übergänge zwischen Eigenwerten derselben irreduziblen Darstellung erlaubt sind. Als Auswahlregel gilt auch hier $\Delta m_T = \pm 1$.
DSYM ist das Spektrengenerationsunterprogramm in DAVSYM und DAVSYM2. Die ersten mit diesen Programmen analysierten Spektren werden in Kap. 6 vorgestellt.

4. Der Spiralalgorithmus

Ein experimentelles NMR-Spektrum sei definiert durch n Intensitäten s_i gemessen an n Frequenzpunkten ω_i. $\vec{s}_{exp}$ und $\vec{\omega}$ bilden zwei Vektoren im Datenraum. Der erzeugende Parametersatz $\vec{p}$ (Resonanzfrequenzen, Kopplungskonstanten und Halbwertsbreite) sei unbekannt.

$$\vec{s}_{exp} = f(\vec{p},\vec{\omega}) \tag{4.1}$$

Mit einem theoretischen Modell, einem geschätzten Parametersatz $\vec{p}_o$ und dem experimentell zugänglichen Vektor $\vec{\omega}$ wird ein Spektrum berechnet.

$$\vec{s}_{ber} = f(\vec{p}_o,\vec{\omega}) \tag{4.2}$$

Ziel einer iterativen Verfeinerung ist, den geschätzten Parametersatz $\vec{p}_o$ derart zu verändern, daß die Abweichung zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum minimal wird. Für dieses nichtlineare Minimierungsproblem eignet sich am besten eine Ausgleichung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate.

$$f(\vec{p}) = \Phi = (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp})^T (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) \stackrel{!}{=} \text{Min.} \tag{4.3}$$

Das Minimum der Fehlerquadrate Φ befindet sich am Orte $\vec{p}$ des k-dimensionalen Parameterraumes in der Entfernung $\vec{\delta}$ von $\vec{p}_o$.

$$\vec{p} = \vec{p}_o + \vec{\delta} \tag{4.4}$$

Für die k Parameter gilt

$$(p_1,p_2,\ldots,p_k) = (p_{o1}+\delta_1,p_{o2}+\delta_2,\ldots,p_{ok}+\delta_k). \tag{4.5}$$

Der Funktionswert $f(\vec{p}_o)$ wird approximativ nach dem Taylorschen Satz entwickelt.

$$f(\vec{p}) \approx f(\vec{p}_o)+\vec{t}f'(\vec{p}_o)+\frac{\vec{t}^2}{2!}f''(\vec{p}_o)+\ldots+\frac{\vec{t}^n}{n!}f^{(n)}(\vec{p}_o) \tag{4.6}$$

Am Minimum der Fehlerfunktion Φ gilt

$$f'(\vec{p}) = 0. \tag{4.7}$$

Man differenziert (4.6) und bricht die Entwicklung nach dem 2. Glied ab.

$$f'(\vec{p}) = f'(\vec{p}_o) + \vec{t}\, f''(\vec{p}_o) = 0 \tag{4.8}$$

Mit

$$f(\vec{p}_o) = (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp})^T\,(\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) \tag{4.9}$$

$$f'(\vec{p}_o) = 2\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right)^T(\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) \tag{4.10}$$

$$f''(\vec{p}_o) = 2\left(\frac{\partial^2 \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o^{\,2}}\right)^T (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) + 2\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right)^T\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right) \tag{4.11}$$

erhält man

$$f'(\vec{p}) = 2\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right)^T (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) + 2\,\vec{t}\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right)^T\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right) + 2\,\vec{t}\left(\frac{\partial^2 \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o^{\,2}}\right)^T (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}) = 0. \tag{4.12}$$

Vernachlässigt man den Term

$$2\,\vec{t}\left(\frac{\partial^2 \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o^{\,2}}\right)^T (\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp})$$

so verliert man zwar quadratische Konvergenz, gewinnt aber wesentlich dadurch, daß keine explizite 2. Ableitung berechnet werden muß [37].

Mit Einführung der Jakobi'schen Matrix **J** und der Hesse'schen Matrix H

$$\mathbf{J} = \left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right) \tag{4.13}$$

$$H = \left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right)^T\left(\frac{\partial \vec{s}_{ber}}{\partial \vec{p}_o}\right) = \mathbf{J}^T\,\mathbf{J} \tag{4.14}$$

folgt aus (4.12)

$$\vec{t} = -J^T \, (\vec{s}_{ber} - \vec{s}_{exp}) \; H^{-1} \qquad (4.15)$$

Ein auf dieser Taylorserienkorrektur beruhendes Verfahren wird auch als Gauß-Newton-Methode bezeichnet. Die angewendeten Vereinfachungen sind statthaft, da das absolute Minimum der Fehlerquadrate nicht in einem Iterationsschritt erreicht wird.

$$\vec{t}^{(n+1)} = \vec{t}^{(n)} - \vec{g}^{(n)} \; H^{-1} \qquad (4.16)$$

n Laufzahl der aktuellen Iteration

$\vec{g}$ Richtung des Gradienten

Ein Gütekriterium der iterativen Ausgleichung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate ist die Konvergenz des angewandten Verfahrens in einer praktikablen Rechenzeit. Eine Konvergenz kann stets erzwungen werden, wenn man in Richtung des negativen Gradienten $-\vec{g}$ in sehr kleinen Schritten nach niedrigeren Fehlerwerten sucht. Da aber nach jedem erfolgreichen Korrekturschritt eine neue Iteration mit neuer Berechnung von $-\vec{g}$ begonnen werden muß, konnte sich dieses Verfahren aus Rechenzeitgründen nicht durchsetzen. Zudem tendiert die Suche in Richtung $-\vec{g}$ wegen der kleinen $\vec{\delta}$-Schritte dazu, im nächstliegenden lokalen Minimum der Fehlerfunktion Φ steckenzubleiben.

Stattdessen sollte die allgemeine Strategie darin bestehen, erst in der Nähe der wahren Lösung in die "Täler" der Fehlerhyperfläche einzutauchen. Dies ist nur möglich, wenn eine Korrektur anfangs mit großen Parameteränderungen nicht in Richtung des stärksten Abfalls erfolgt. Auf diese Weise kann ein kleines lokales Minimum wieder verlassen werden. Im Gauß-Newton-Verfahren wird ein solcher Korrekturvektor $\vec{t}$ erzeugt. Eine Parameteränderung in Richtung des Gauß-Newton- oder Taylorserienkorrekturvektors $\vec{t}$ kann aber leicht über das Ziel hinausschießen und das Verfahren divergiert. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die Hesse'sche Matrix H singulär sein kann (det H = 0).

D.W. Marquardt [38] griff die Behauptung von K. Levenberg [39] auf, nach der die größte Wahrscheinlichkeit, eine Fehlerreduktion zu finden, auf der von $-\vec{g}$ und $\vec{t}$ aufgespannten Ebene besteht. Skaliert man $-\vec{g}$ nach

$$\vec{d} = -\vec{g} \frac{|t|}{|g|} \tag{4.17}$$

auf $\vec{t}$, so werden die zuvor beschriebenen Probleme durch Abb.4.1 verdeutlicht.

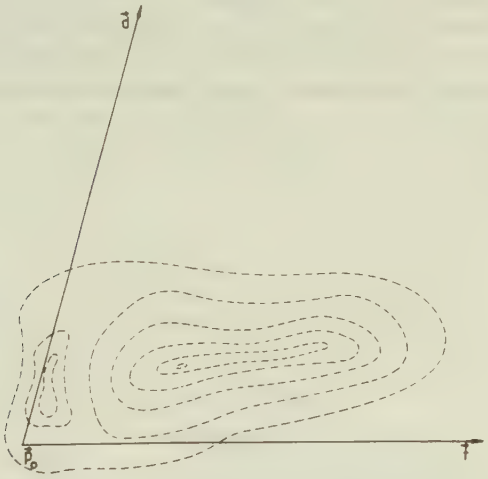


Abb.4.1 Negativer skalierter Gradientenvektor $\vec{d}$ und Taylorserienkorrekturvektor $\vec{t}$ im Fehlerraum Φ Die gestrichelten Linien verbinden Orte gleicher Fehlerquadrate.

Für den Winkel γ zwischen $\vec{d}$ und $\vec{t}$ gilt: $0° \leq \gamma \leq 90°$.
Die Richtung des Korrekturvektors $\vec{\delta}$ findet Marquardt durch Inkrementierung der Diagonalelemente der Hesse'schen Matrix H.

$$\vec{\delta} = \frac{\vec{d}}{(H+\mu I)} \tag{4.18}$$

I Einheitsmatrix

Werden die Diagonalelemente von H zuvor auf 1 skaliert und kann μ die Werte $0 \leq \mu \leq 1$ annehmen, so folgt für die Grenzwerte von μ

$$\mu = 0 \Rightarrow \vec{\delta} = \vec{t}$$

$$\mu = 1 \Rightarrow \vec{\delta} = \vec{d}.$$

μ wird innerhalb einer Iteration von 0 nach 1 unter gleichzeitiger Schrumpfung von $\vec{\delta}$ variiert, bis der Testvektor eine Fehlerreduktion findet. Mit diesem $\vec{\delta}$ wird der Parametersatz nach (4.4) korrigiert und eine neue Iteration kann beginnen. A. Jones [40] vereinfachte das Marquardt-Verfahren durch eine geometrische Berechnung von Spiralen, die von $\vec{t}$ ausgehend unter Vektorverkürzung über die Ebene zwischen $\vec{t}$ und $\vec{d}$ schweift und im Punkte $\vec{p}_o$ endet (Abb.4.2).

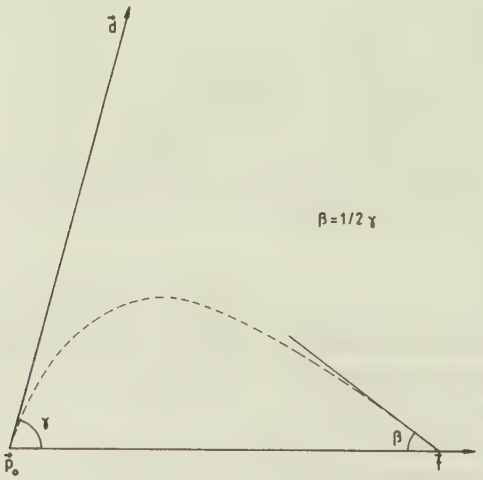


Abb.4.2 Geometrie der Testspirale nach Jones [40]

G. Binsch und D.S. Stephenson [41] wandten das Spiralverfahren erstmals in der Kernresonanzspektroskopie an. Binsch variierte die Zahl der Spiralen, die Zahl der Testpunkte auf jeder Spirale und den zu untersuchenden Teil der Fläche zwischen $\vec{d}$ und $\vec{t}$. Für einen Winkel $\gamma=75°$ werden die in Abb.4.3a eingezeichneten Testpunkte von rechts nach links abgesucht, bis eine Fehlerreduktion gefunden wird.

Bei den Testrechnungen in dieser Arbeit erwies sich, daß eine Punktreduktion auf den einzelnen Spiralen zulässig ist (Abb.4.3b). Die Rechenzeit verringert sich dadurch bei vollständiger Spiralabtastung um 20%.

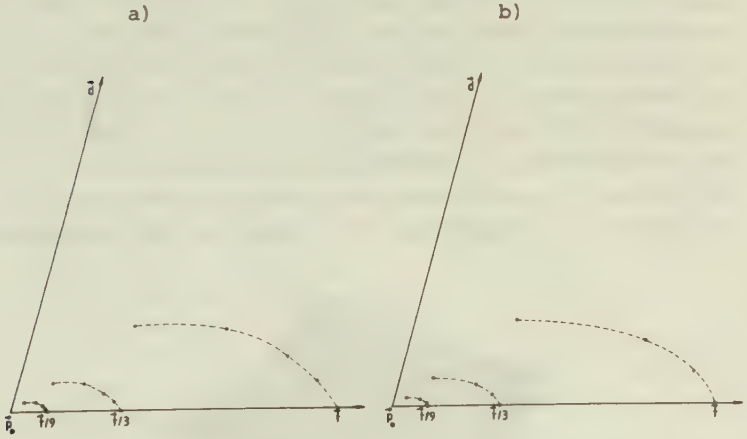


Abb.4.3 a) Testpunkte auf den Spiralen nach G. Binsch
b) In dieser Arbeit gewählte Testpunktverteilung

5. Glättung der Fehlerhyperfläche

Das Grundproblem einer iterativen Parameterverfeinerung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate besteht darin, den vielen lokalen Minima einer Fehlerhyperfläche Φ zu entkommen und im absoluten Minimum der Fehlerfunktion zu enden. Hierfür wurden bis heute keine allgemeingültigen Regeln gefunden, so daß jede Problemstellung eine spezifische Lösung erfordert. Der hier abgehandelte Fall der hochaufgelösten NMR-Spektroskopie ist durch eine Vielzahl scharfer Signale charakterisiert, die eine komplexe Strukturierung der Fehlerhyperfläche Φ bedingen. Immer wenn berechnete und experimentelle Linien überlappen entstehen lokale Minima. Nimmt man die chemischen Verschiebungen der Ethylprotonen in Ethylbenzol als zwei unabhängige Iterationsparameter (Kopplungskonstante und Halbwertsbreite werden auf den korrekten Werten fixiert), so läßt sich die Fehlerhyperfläche Φ 3-dimensional darstellen (Abb.5.1). Sie ist mit einer Eierschachtel mit unterschiedlich tiefen Löchern zu vergleichen. Die Summe der Fehlerquadrate

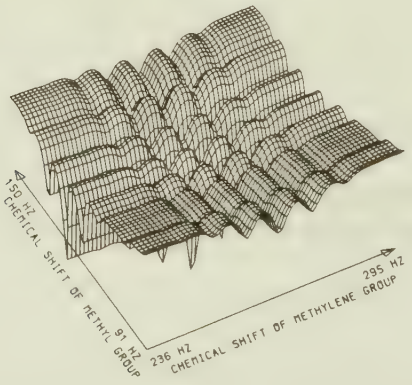
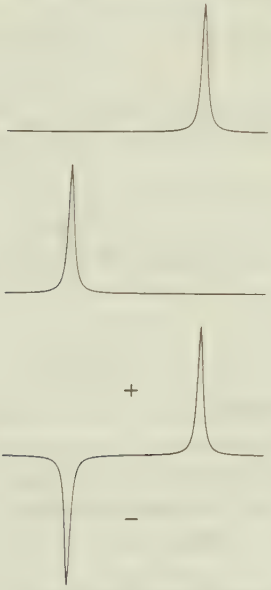


Abb.5.1 Fehlerhyperfläche Φ bei Iteration auf die chemischen Verschiebungen der Ethylprotonen in Ethylbenzol *

*Lit.[24] entnommen mit Genehmigung des Verlages

unterscheidet sich in den lokalen Minima nur unwesentlich vom globalen Minimum. Nur wenn sich der Parametervektor $\vec{p}$ in xy-Ebene zufällig im Konvergenzradius des absoluten Minimums befindet, erhält man die korrekte Lösung. Taucht man bei der Iteration jedoch in ein tiefes Nebenminimum ein, so kann dieses nur durch starke Parameteränderungen wieder verlassen werden, da jeder Iterationsschritt per definitionem einen kleineren Fehlerwert finden muß. Am besten erreicht man das Ziel, wenn die Fehlerhyperfläche derart geglättet wird, daß Nebenminima verschwinden. Aufbauend auf grundsätzlichen Bemühungen von P. Diehl et al.[22], die sich in der Praxis mit STREAK [23] nicht durchsetzten, entwickelte G. Binsch ein Konzept, welches in DAVINS verwirklicht wurde. Eine kurze Ableitung dieses Konzeptes soll hier nachvollzogen werden. Der Verständlichkeit wegen bleibt die Diskussion auf ein einziges Signal beschränkt. Gegeben sei ein experimentelles Spektrum $\vec{s}_{exp}$ (Abb.5.2a)



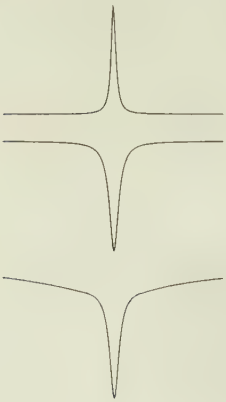
a) $\vec{s}_{exp}$

b) $\vec{s}_{ber}$

c) $\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber}$

Abb.5.2 a) Fiktives experimentelles Spektrum
b) Berechnetes Spektrum
c) Abweichungen zwischen exp. und ber. Spektrum

und ein berechnetes Spektrum $\vec{s}_{ber}$ (Abb.5.2b), die sich nicht überlappen. Die Abweichungen zwischen $\vec{s}_{exp}$ und $\vec{s}_{ber}$ an jedem Punkt lassen sich in Bereiche positiver und negativer Anteile (Abb.5.2c) unterteilen. Negative Anteile sollen derart verschoben werden, daß positive Lücken gefüllt werden. Ist dies gelungen, so sind experimentelles und berechnetes Spektrum deckungsgleich.
Läßt man das berechnete Signal von links nach rechts durch Abb.5.3 wandern, so resultiert zunächst keine Änderung der Fehlerquadrate Φ (Abb.5.3b), da keine Überlappung positiver und negativer Bereiche zustande kommt. Man befindet sich formal in einem lokalen Minimum, dem nur durch zufällige Erzeugung von Überlappung entkommen werden kann. Die Richtung einer Parameterkorrektur ist mathematisch nicht festlegbar.



a) $\vec{s}_{exp}$

b) $\Phi = (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})^T \; (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})$

c) $\Phi' = (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})^T \; W \; (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})$

Abb.5.3 a) Experimentelles Spektrum
b) Summe aller Fehlerquadrate Φ
c) Summe aller gewichteten Fehlerquadrate Φ'
Bei b) und c) ist auf der x-Achse die Lage des berechneten Signals aufgetragen.

Erst durch Einführen einer Korrelation benachbarter Residualkomponenten $(\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})$ kann die Richtung einer Para-

meteränderung erkannt werden. Dies geschieht durch Multiplikation mit einer Bandmatrix V [42].

$$\vec{Q} = V\ (\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber}) \tag{5.1}$$

Die Bandmatrix V wird so gewählt, daß die Nebendiagonalen zum Rande hin abfallen (Abb.5.4). In der vorliegenden Arbeit wurden mit exponentieller Korrelation gute Ergebnisse

1.00	0.90	0.82	0.74	0.67	0.61	0.55
0.90	1.00	0.90	0.82	0.74	0.67	0.61
0.82	0.90	1.00	0.90	0.82	0.74	0.67
0.74	0.82	0.90	1.00	0.90	0.82	0.74
0.67	0.74	0.82	0.90	1.00	0.90	0.82
0.61	0.67	0.74	0.82	0.90	1.00	0.90
0.55	0.61	0.67	0.74	0.82	0.90	1.00

Abb.5.4 Struktur einer Bandmatrix mit $e^{-A(n-1)}$
$n = 1,2,\ldots,m$
A Korrelationsmatrixfaktor (hier: A=0.1)
m Zahl der korrelierten Punkte (hier: m=7)

erzielt. Statt der Summe aller Fehlerquadrate Φ berechnet man nun einen korrelierten Fehler Φ' nach

$$\Phi' = \vec{Q}^T \vec{Q} \tag{5.2}$$

$$= (V(\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber}))^T\ V(\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber}) \tag{5.3}$$

$$= (\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber})^T\ V^T\ V(\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber}) \tag{5.4}$$

Werden die Bandmatrizen V und V^T multipliziert, so ergibt sich wiederum eine Bandmatrix

$$W = V^T\ V \tag{5.5}$$

Aus (5.4) und (5.5) folgt

$$\Phi' = (\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber})^T\ W(\vec{s}_{exp} - \vec{s}_{ber}). \tag{5.6}$$

Durch Einfügen der Wichtungsmatrix W resultiert eine stetige Änderung des Fehlers Φ' auch bei fehlender Überlappung

von experimentellem und berechnetem Spektrum (Abb.5.3c). Führt man das beschriebene Verfahren am Ethylbenzol (Abb.5.5a) durch, so erhält man die gewünschte geglättete Fehlerhyperfläche.

a) b)

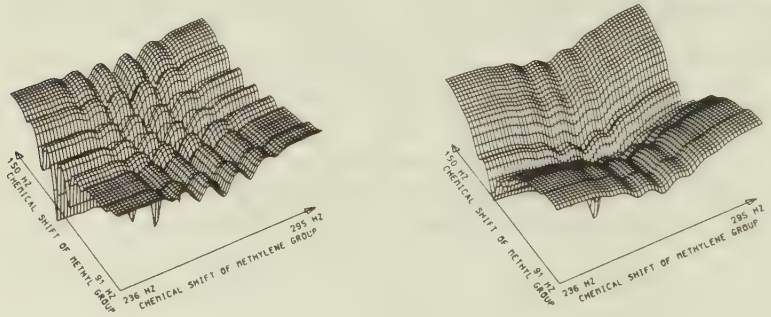


Abb.5.5 a) siehe Abb.5.1
b) Glättung von a) mit einem Korrelationsmatrixfaktor A = 0.1 *

Die Stärke der Glättung wird durch den Korrelationsmatrixfaktor A (vgl. Abb.5.4) bestimmt. Je höher man die Korrelation wählt, umso flacher wird das Profil der Fehlerhyperfläche Φ'.
Da bei den meisten Problemstellungen mehr als 2 Parameter optimiert werden müssen, ist es leider nicht möglich, allgemeingültige Regeln für die Wahl von A anzugeben. Bei der Iteration auf n Parameter muß die Fehlerhyperfläche im (n+1)-dimensionalen Raum dargestellt werden. Aufgrund der Unvorstellbarkeit solcher Hyperflächen ist man auf Erfahrungswerte angewiesen. Wir starten unsere Rechnungen meist mit einem Korrelationsmatrixfaktor A im Bereich von 10^{-6}-10^{-2}. Man iteriert bis zur Erfüllung des Konvergenzkriteriums und startet einen neuen Zyklus mit niedrigerer Korrelation. Eine Änderung des Korrelationsmatrixfaktors A um eine Zehnerpotenz erweist sich meist als vorteilhaft.

*Lit. 24) entnommen mit Genehmigung des Verlages

Die Glättung wird somit von Zyklus zu Zyklus stufenweise zurückgenommen. Im letzten Zyklus wird als Wichtungsmatrix die Einheitsmatrix I gewählt. So wird die reguläre Summe aller Fehlerquadrate gebildet, die letztlich die Information über den rms-Wert enthält.

$$\Phi = (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})^T \, I(\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber}) \tag{5.7}$$

$$= (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber})^T \quad (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber}) \tag{5.8}$$

Zu diesem Zeitpunkt wurde entweder die (bzw. eine) Lösung gefunden oder man blieb durch falsche Wahl von A in einem lokalen Minimum stecken. Im letzteren Fall kann man mit den gefundenen Daten in höhere Zyklen neu einsteigen oder man wählt vollkommen neue Startparameter, um einen anderen Teil der Fehlerhyperfläche abzusuchen.
Das Prinzip der gewichteten Korrelation kann auch auf die Parametersuche übertragen werden, um möglichst effiziente Bewegungen im Parameterraum auszuführen. Die Gleichungen für den Gradientenvektor $\vec{g}$ und die Hesse'sche Matrix H ändert sich wie in (5.9) und (5.10) beschrieben.

$$\vec{g} = J^T \, W \, (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber}) \tag{5.9}$$

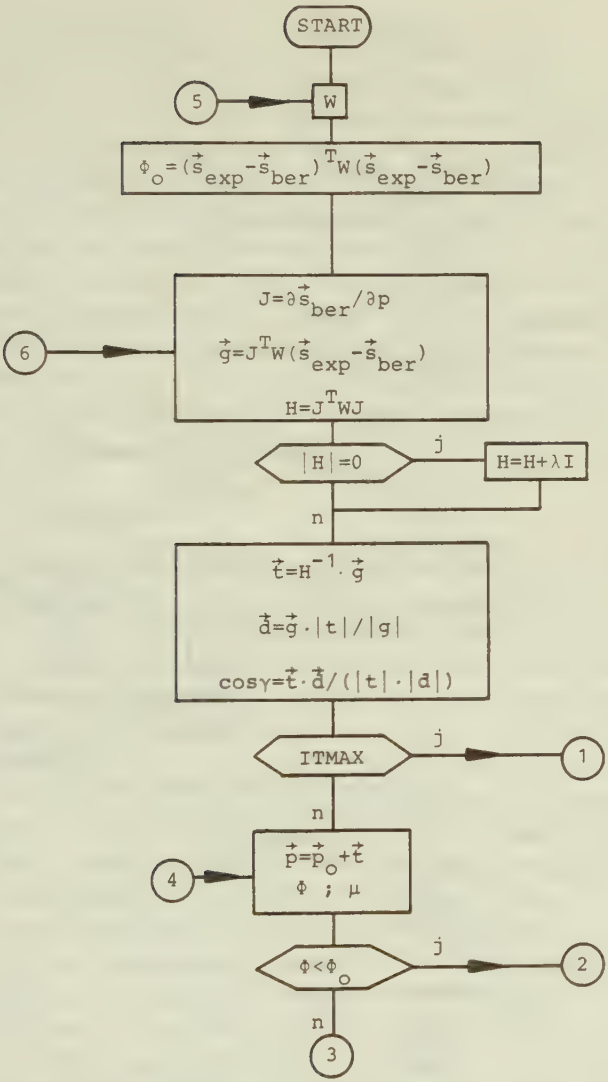
$$H = J^T \, W \, J \tag{5.10}$$

Die Taylorserienkorrektur wird nun festgelegt durch

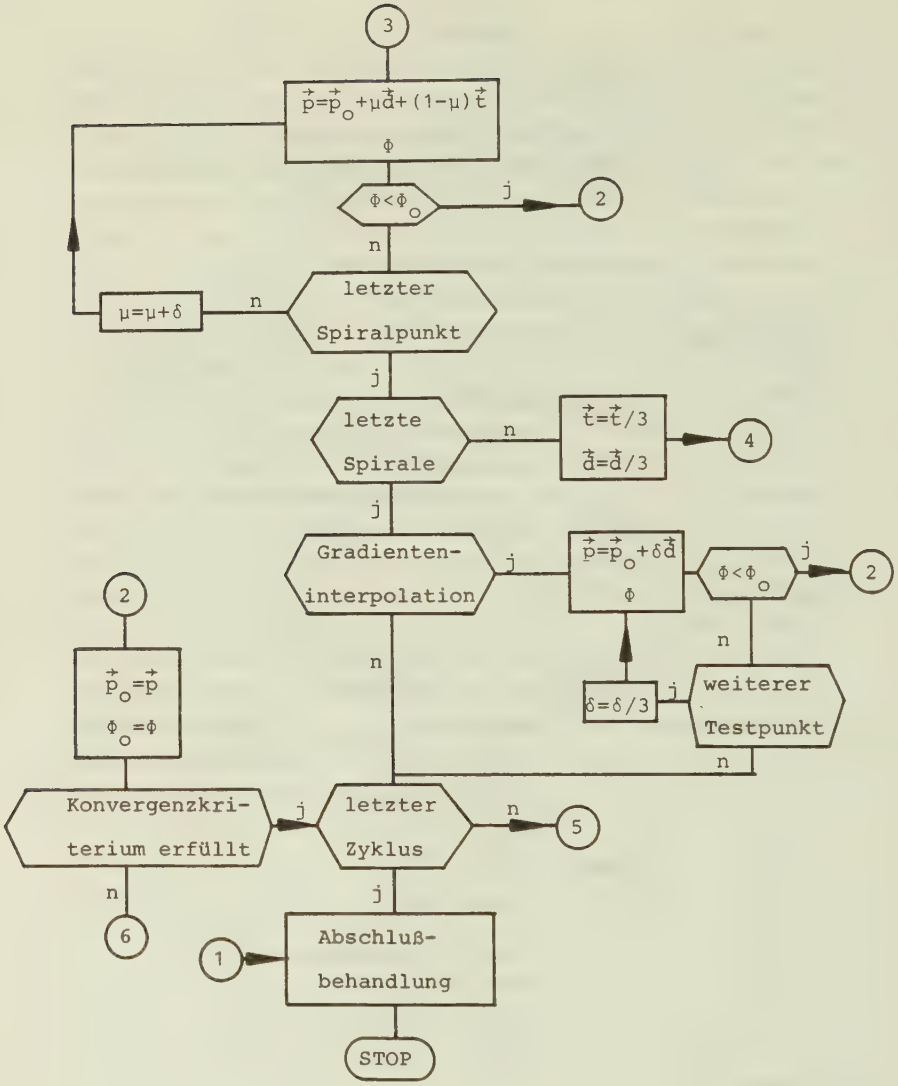
$$\vec{t} = -J^T \, W \, (\vec{s}_{exp}-\vec{s}_{ber}) \, H^{-1}. \tag{5.11}$$

Mit dem beschriebenen Glättungsverfahren der Fehlerhyperfläche konnten viele Spektren erfolgreich iteriert werden. Schwierigkeiten treten jedoch auf, wenn einzelne Signalgruppen durch große Leerbereiche getrennt sind. Da nämlich die Frequenzachse äquidistant mit Datenpunkten belegt werden muß, bedarf es für eine zufriedenstellende Wiedergabe experimenteller Spektren einer hohen Punktdichte und somit großer Punktzahlen. Abgesehen vom benötigten Kernspeicherplatz wächst vor allem die Rechenzeit für eine Glättung mit W überproportional mit der Punktzahl. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, kann man natürlich jedes Teilspektrum

für sich optimieren. Das Problem hierbei ist, daß eine Änderung eines schon adjustierten Teilspektrums bei Iteration eines anderen Spektrenteils nicht berücksichtigt wird. Man erhält eine gute Übereinstimmung für das aktuell behandelte Teilspektrum, aber der resultierende Parametersatz gibt das Gesamtspektrum nur ungenügend wieder. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die Programme DAVSYM2 und DAVCYM2 konzipiert, die bis zu 6 Teilspektren zu einem effektiven lineshape kombinieren. Die Teilspektren werden nun simultan in einer Iteration dem experimentellen Spektrum angeglichen. Die künstlich im lineshape erzeugten Frequenzsprünge machen eine Änderung des Glättungsalgorithmus notwendig. Die Korrelation muß für jeden Teilbereich getrennt berechnet werden. Ohne diese Modifizierung könnte z.B. eine Linie des zweiten Bereiches in den ersten Bereich gezogen werden. Sie würde aber in den nicht betrachteten "Leerraum" zwischen den Teilspektren fallen und folglich eine Unstetigkeit der Fehlerrechnung bewirken. Durch die weite Trennung der Signalgruppen ist es erlaubt, eine bereichsübergreifende Korrelation zu vernachlässigen.
Die mit DAVSYM2 und DAVCYM2 verwirklichte Ausweitung der Iterationsmethode auf mehrere simultan behandelte Teilspektren vergrößert die Anwendungsmöglichkeit (Kap.6.2 und 6.3) der Programme wesentlich.



Schema 5.1 Ablaufplan der Spiral-Parametersuche (Teil I)



Schema 5.1 Ablaufplan der Spiral-Parametersuche (Teil II)

6. Anwendungsbeispiele für DAVSYM und DAVSYM2

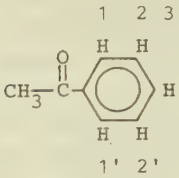
Ziel der Konzeption von DAVSYM und DAVSYM2 war, effiziente Programme für die automatisierte Iteration von Spinsystemen in isotroper und anisotroper Phase unter Berücksichtigung chemischer Äquivalenz allgemeiner Symmetrie zu entwickeln. Es mußte natürlich sichergestellt werden, daß sich bei den durchgeführten Änderungen im Iterationsalgorithmus und beim Austausch des Spektrengenerators NUMAR gegen DSYM keine Fehler einschlichen. Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit wurden deshalb Testrechnungen durchgeführt, die bereits bekannte Ergebnisse reproduzieren sollten. In einer zweiten Entwicklungsphase wurden auch ungelöste Probleme angegangen.

6.1 Acetophenon

Als direkter Vergleich von DAVINS und DAVSYM bietet sich das Beispiel der aromatischen Protonen in Acetophenon an, weil hier die Ergebnisse bekannt sind und G. Binsch und D.S. Stephenson dieses Anwendungsbeispiel ihrem Programm DAVINS als Testdatensatz anfügen. Das digitalisierte 100 MHz ^{1}H-cw-Spektrum wurde mit SPECPREP für die Rechnung vorbereitet (Abb.2.1). Zum direkten Vergleich der Rechenzeiten wurde eine Version von DAVINS erstellt, welche die Rechnung ebenfalls mit dem bereits vorbereiteten Spektrum startet. Beide Rechnungen wurden auf der IBM 370/165-Anlage (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel) durchgeführt. DAVSYM benötigte für identische Resultate (Tab.6.1) nur 38% der Rechenzeit von DAVINS. Dies ist umso erstaunlicher als der Spektrengenerator NUMAR ebenfalls zweizählige Symmetrie berücksichtigt. Ein Großteil der Zeiterspar-nis ist aber gerade auf die effizientere Berechnung des Spektrums zurückzuführen. Zudem konvergiert das hier verbesserte Iterationsverfahren schon nach 32 statt 39 Iterationen.
DAVSYM erstellt als Iterationskontrolle einen Plot des

Tab.6.1 Acetophenon (aromatische Protonen)

HWB Halbwertsbreite
DA digitale Auflösung



[AB]$_2$C-Spinsystem

Aufnahmebedingungen

100 MHz ^{1}H-cw-Spektrum (20% in CCl_4)
Varian XL-100; D.S. Stephenson und G. Binsch, München

Iteration

1 D.S. Stephenson und G. Binsch mit DAVINS
2 hier mit DAVSYM
Aus Rechenzeitvergleichsgründen wurde die Iteration 1 unter gleichen Bedingungen auf dem Rechner IBM 370/165 reproduziert.

Ergebnisse

	1	2	
ν_1	786.388(3)	786.388(3)	Hz
ν_2	735.730(3)	735.730(3)	Hz
ν_3	745.222(6)	745.223(6)	Hz
$J_{11'}$	1.843(9)	1.840(9)	Hz
J_{12}	7.868(5)	7.868(5)	Hz
$J_{12'}$	0.618(5)	0.618(5)	Hz
J_{13}	1.260(5)	1.260(5)	Hz
$J_{22'}$	1.374(9)	1.374(9)	Hz
J_{23}	7.450(8)	7.450(8)	Hz
HWB	0.279(3)	0.283(3)	Hz
DA	0.1	0.1	Hz/Punkt
rms	2.93	2.89	%
Zeit	444.5	169.6	sec

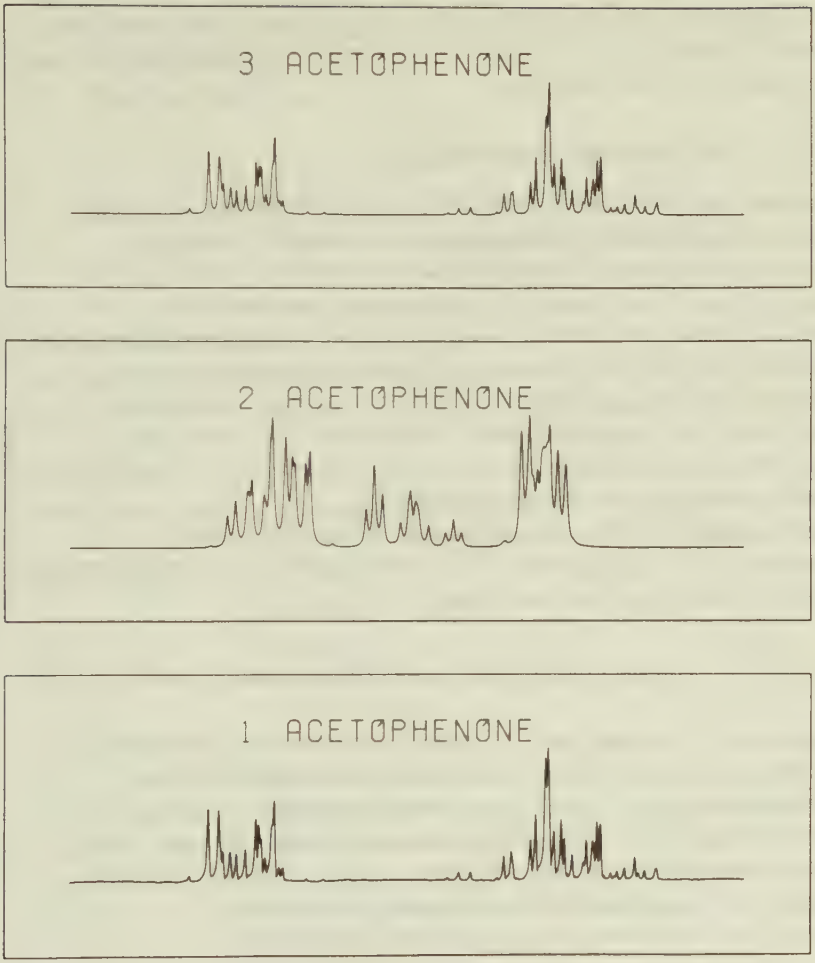


Abb.6.1 Originalplot von DAVSYM

1 Mit SPECPREP vorbereitetes experimentelles Spektrum (vgl. Abb.2.1)
spektrale Breite = 100 Hz

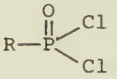
2 Berechnetes Spektrum mit Startdatensatz

3 Berechnetes Spektrum mit iterativ verfeinertem Parametersatz

experimentellen Spektrums, des Spektrums mit dem Startparametersatz und ein Spektrum mit den iterativ verfeinerten Daten. Beispielhaft wurde der unbeschriftete Orginalplot in Abb.6.1 wiedergegeben.

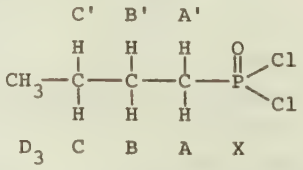
6.2 n-Butylphosphonsäuredichlorid

In den meisten praktischen Fällen sind Spektren mit mehreren Teilbereichen zu analysieren. Entweder liegen die Resonanzfrequenzen weit auseinander oder das Spektrum wird durch große Kopplungen in Teilspektren aufgespalten. In Kap.5 wurden die daraus resultierenden Probleme und deren Lösung mit DAVSYM2 diskutiert. DAVSYM2 behandelt bis zu 6 Teilspektren simultan in einer Iteration. Dies dürfte für alle uns bekannten Fälle ausreichen. Zur Erkennung der Teilbereiche sind die Grenzen im Plotoutput durch senkrechte Striche gekennzeichnet.
In Zusammenhang mit Rotamerenstudien untersuchten G. Hägele und M. Engelhardt [43] ^{1}H-NMR-Spektren von Alkylphosphonsäuredichloriden des Typs



R = Me-, Et-, nPr-, iPr-, nBu-, iBu-, tBu-.

Es gelang, 360 MHz bzw. 90 MHz ^{1}H-Spektren der genannten Modellsubstanzen durch klassische Iterationsverfahren (UEANMRITR, LACX) oder durch Direktmethoden zu analysieren. Lediglich n-Butylphosphonsäuredichlorid entzog sich wiederholten Iterationsversuchen, obwohl Startparametersätze der Analogmodelle zur Verfügung standen.
Es zeigte sich, daß die $[ABC]_2D_3X$-Spektren von



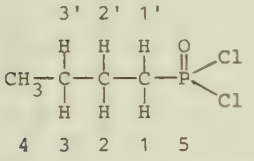
bei 360 MHz in wohlseparierte Bereiche zerlegt werden können, aus denen aufgrund verschwindender long-range-Kopp-

Tab.6.2 n-Butylphosphonsäuredichlorid

a) Angaben ohne Standardabweichungen wurden nicht iteriert

HWB Halbwertsbreite

DA digitale Auflösung



[ABC]$_2$D$_3$X-Spinsystem

A≙H$_1$; B≙H$_2$; C≙H$_3$

Aufnahmebedingungen

360 MHz ^{1}H-FT-Spektrum (25% in $CDCl_3$)

WH 360 Bruker; M. Feigel und D. Leibfritz, Bremen

Iteration

AB-Teilspektrum mit DAVSYM2 auf TR 445

Ergebnisse

ν_1	939.875(3)	Hz
ν_2	656.060(5)	Hz
ν_3	550.46 a)	Hz
$J_{11'}$	-14.9 (3)	Hz
J_{12}	5.05 (1)	Hz
$J_{12'}$	10.93 (1)	Hz
J_{13}	-0.30 (2)	Hz
$J_{13'}$	-0.16 (2)	Hz
J_{14}	0.0	Hz
J_{15}	-14.906(6)	Hz
$J_{22'}$	-13.5 (3)	Hz
J_{23}	5.97 (1)	Hz
$J_{23'}$	8.95 (1)	Hz
J_{24}	0.0	Hz
J_{25}	16.49 (1)	Hz
$J_{33'}$	-13.4 (3)	Hz
HWB	0.665(3)	Hz
DA	0.15	Hz/Punkt
rms	0.79	%

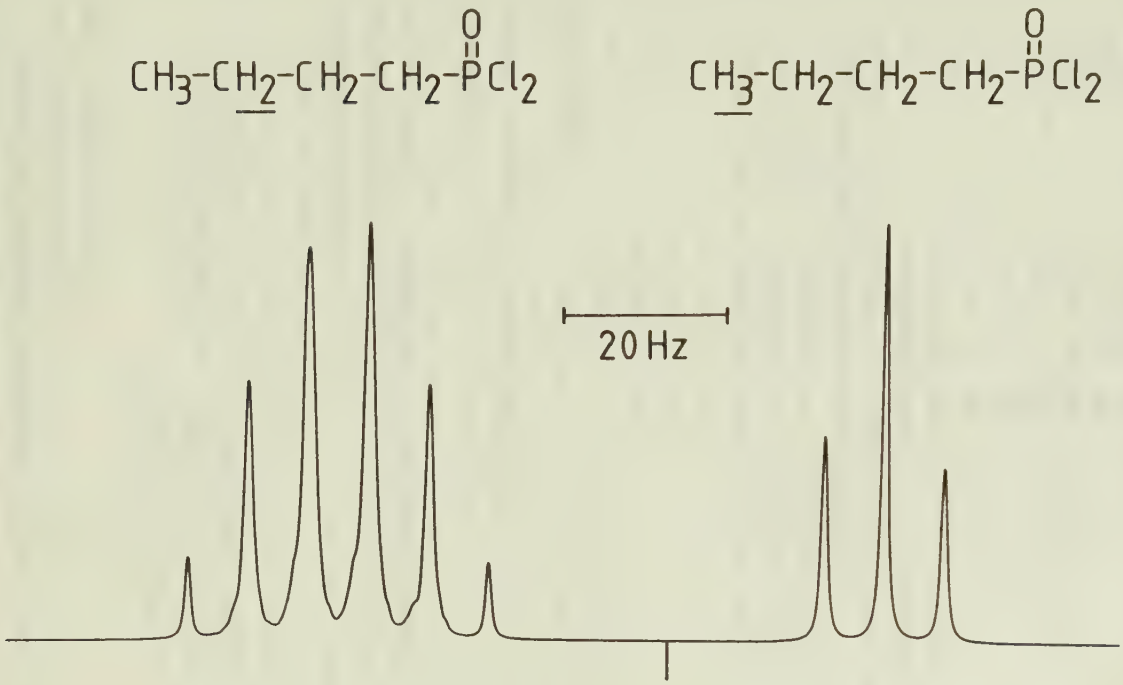


Abb.6.2 360 MHz ^{1}H-Teilspektrum von n-Butylphosphonsäuredichlorid

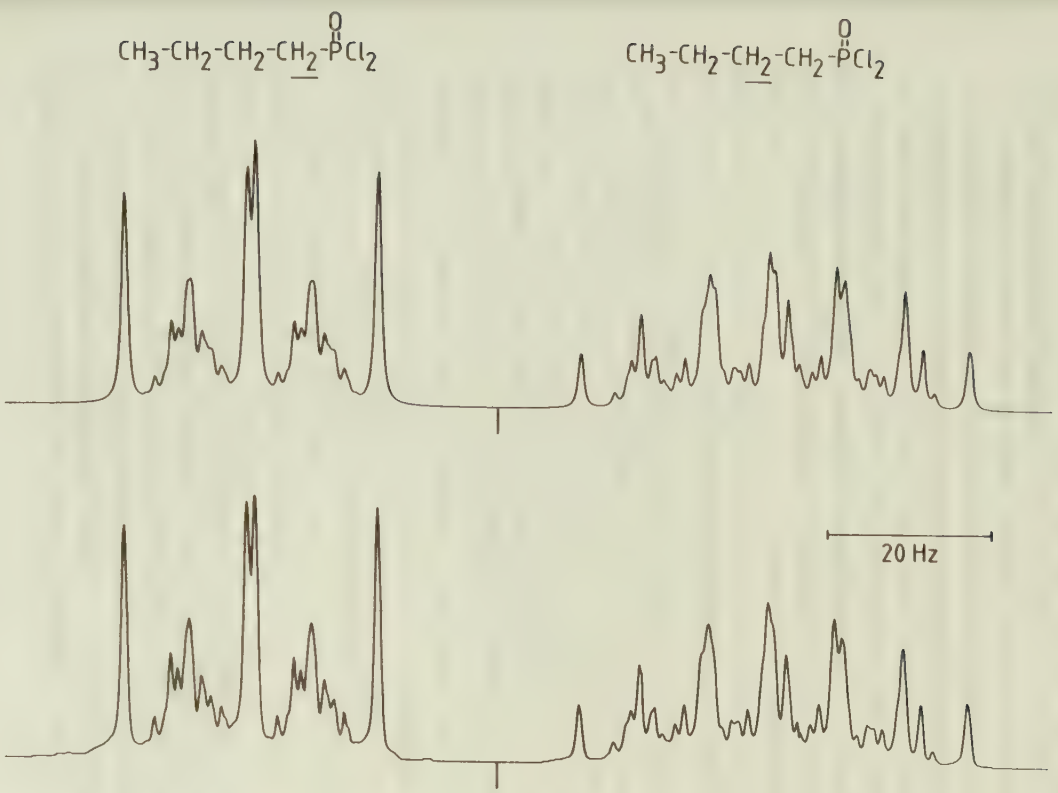
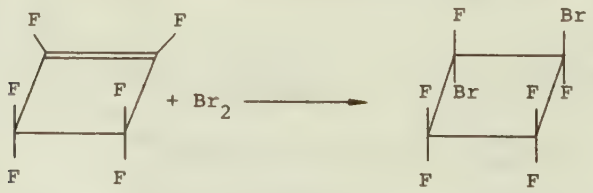


Abb.6.3 360 MHz ^{1}H-Teilspektrum von n-Butylphosphonsäuredichlorid
oben : berechnetes Spektrum mit verfeinerten Parametern
unten: experimentelles Spektrum

lungen (J_{AD}, $J_{A'D}$, J_{BD}, $J_{B'D}$) die Resonanzen ν_D und die Kopplung $J_{CD} = J_{CD'}$ direkt entnommen werden (Abb.6.2). Auch ν_C ist direkt extrahierbar. Es genügt deshalb, nur den A- und B-Teil des $[ABC]_2D_3X$-Systems einer automatischen Analyse zu unterwerfen. Hier fand DAVSYM2 seine erste praktische Anwendung. Mit geringem rechnerischen Aufwand erhielten wir die in Tab.6.2 und Abb.6.3 wiedergegebenen Ergebnisse. Mit den direkt entnommenen und den iterativ verfeinerten Parametern wurde nach Umrechnung der Resonanzfrequenzen auch das 90 MHz Spektrum treffend wiedergegeben. Wie dieses Beispiel zeigt, ist es auch möglich, Ausschnitte aus Spektren zu iterieren. Selbstverständlich können nur Parameter iteriert werden, die das behandelte Teilspektrum beeinflussen.

6.3 Trans-1,2-dibromhexafluorcyclobutan

Um DAVSYM2 auch mit mehr als zwei spektralen Teilbereichen zu prüfen, wurde eine von M. Engelhardt [44] mit LACX durchgeführte Analyse der 84.665 MHz ^{19}F-Spektren von Trans-1,2-dibromhexafluorcyclobutan nachvollzogen.
Bei der UV-initiierten Addition von Brom an Perfluorcyclobuten entsteht stereospezifisch das Trans-Isomer.

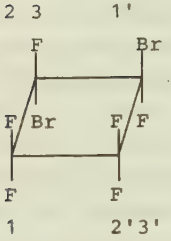


Reinheit und Identität des Produktes konnten durch vollständige Interpretation der ^{19}F-NMR-Parameter dieses interessanten $[ABC]_2$-Systems sichergestellt werden.
Das experimentelle Spektrum wird durch die großen geminalen J_{FF}-Kopplungen in 5 getrennte Frequenzbänder unterteilt. Für die Iteration wurde der experimentelle lineshape

aus 5 einzelnen cw-Spektren zusammengesetzt. Beachtet wurde auch, daß das Integral der Teilspektren mit der statistischen Häufigkeit spinaktiver Atome im jeweiligen Bereich proportional ist. Hierzu wurde durch eine Testrechnung mit grob geschätzten Parametern das Verhältnis der Intensitäten bestimmt zu:
0.4 ; 0.6 ; 1 ; 0.6 ; 0.4.
Wie man sieht, macht sich der second-order-Effekt recht stark bemerkbar. In einem first-order-Spektrum erwartet man die Verteilung:
0.5 ; 0.5 ; 1 ; 0.5 ; 0.5.
Die Resultate der Iteration mit DAVSYM2 bestätigten die von M. Engelhardt [44] bestimmten Parameter (Tab.6.3 und Abb.6.4).
Bei dieser Iteration wurde die Erfahrung gemacht, daß die Wahl der Vorzeichen von Kopplungskonstanten nicht trivial ist. Bei symmetrischen Spinsystemen wird das spektrale Erscheinungsbild nicht durch den Betrag einzelner Kopplungen sondern durch Linearkombinationen mehrerer Kopplungen bestimmt. Deshalb ist die Wahl der Vorzeichen für die Iteration von entscheidender Bedeutung. DAVSYM und DAVSYM2 verändern nie eine auf z.B. +15 Hz gesetzte Kopplung auf -15 Hz. Dies wäre mit zu großen Sprüngen im Parameterraum verbunden. Deshalb kann es erforderlich sein, den gleichen Startdatensatz mit unterschiedlichen Vorzeichenkombinationen zu rechnen, um so verschiedene Großbereiche der Fehlerhyperfläche nach dem globalen Minimum abzusuchen. Hier wird also das Verständnis komplexer Spinsysteme wieder erforderlich, um rasche Erfolge mit den Rechenarbeiten zu erzielen. Grundsätzlich müßte gefordert werden, daß die automatisierte Analyse direkt die effektiven Linearkombinationen von Kopplungskonstanten verarbeitet. Dies würde aber eine Vielzahl von Programmvarianten bedingen, die lediglich spinsymmetriespezifisch anwendbar wären. Aus praktischen Erwägungen verzichten wir auf eine solche Lösung.

Tab.6.3 Trans-1,2-dibromhexafluorcyclobutan

HWB Halbwertsbreite
DA digitale Auflösung
a) bezogen auf C_6F_6
b) 167 von 172 Linien wurden zugewiesen.



$[ABC]_2$-Spinsystem

Aufnahmebedingungen

84.665 MHz ^{19}F-cw-Spektrum (50% in CCl_4)
HX 90 R Bruker; R. Dittrich und G. Hägele

Iteration

1 M. Engelhardt mit LACX auf TR 445 [44]
2 hier mit DAVSYM2

Ergebnisse

	1	2	
ν_1	3926.099	3926.034(3)	Hz a)
ν_2	3291.189	3291.753(3)	Hz a)
ν_3	3540.658	3540.589(3)	Hz a)
$J_{11'}$	3.385	3.381(6)	Hz
J_{12}	213.803	213.737(4)	Hz
$J_{12'}$	-8.405	-8.424(4)	Hz
J_{13}	-5.219	-5.227(5)	Hz
$J_{13'}$	-4.916	-4.923(4)	Hz
$J_{22'}$	2.418	2.418(6)	Hz
J_{23}	-9.312	-9.290(5)	Hz
$J_{23'}$	9.160	9.122(5)	Hz
$J_{33'}$	-16.809	-16.88 (1)	Hz
HWB	-	0.310(3)	Hz
DA	-	0.1	Hz/Punkt
rms	3.5 b)	3.33	%

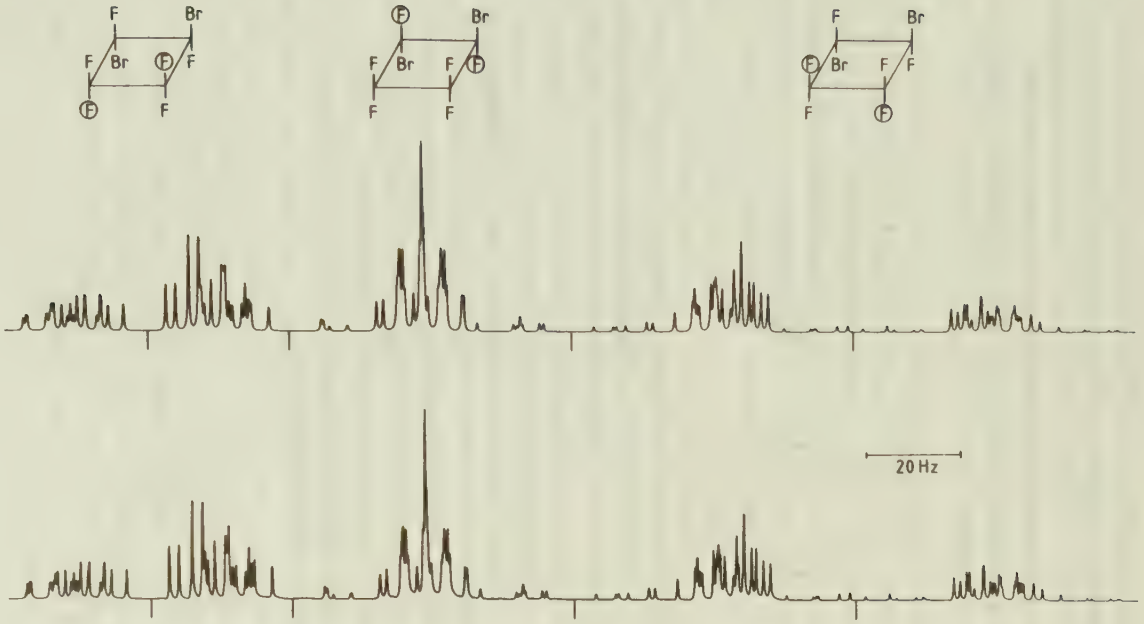
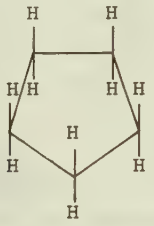


Abb.6.4 84.665 MHz ^{19}F-Spektrum von Trans-1,2-dibromhexafluorcyclobutan
oben : berechnetes Spektrum mit verfeinerten Parametern
unten: experimentelles Spektrum

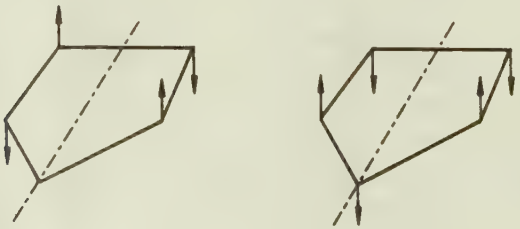
6.4 Cyclopentan in nematischer Phase

Nachdem sich DAVSYM und DAVSYM2 bei allen Tests als gute Werkzeuge bewährt hatten, sollten nun die Grenzen, die durch die Größe der Spinsysteme gesetzt sind, ausgelotet werden. Ein adäquates Problem bot sich während meines zweimonatigen Forschungsaufenthaltes am Weizmann Institute of Science in Rehovot an.

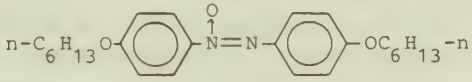


Cyclopentan
$[[A]_2]_5$-Spinsystem
D_{5h}-Symmetrie

Während Cyclopentan in isotroper Phase ein Singulett des ^{1}H-$[[A]_2]_5$ -Systems erzeugt, beobachtet man in nematischer Phase durch Einfluß der Dipol-Kopplungskonstanten ein komplexes Multiplett, das aus zwei symmetrisch zur Resonanzfrequenz ν_A gelegenen Teilspektren besteht.
Z. Luz, R. Poupko (Weizmann Institute) und H. Zimmermann (MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg) hatten sich mit dem Problem der Ringschwingung in Cyclopentan beschäftigt [45]. Cyclopentan unterliegt einer mehr oder weniger barrierefreien Pseudorotation des Ringsystems [46], die sich durch eine Überlagerung zweier entarteter out of plane-Schwingungen erklären läßt.



Es gibt mehrere theoretische Ansätze zur Bestimmung der Amplitude dieser Pseudorotation, die in [45] vergleichend betrachtet werden. Gleichzeitig wurde versucht, über die Interpretation des ^{1}H-Spektrums von Cyclopentan in der nematischen Phase von



(Abb.6.5) die Amplitude der Pseudorotation zu bestimmen. Aus den gemittelten Dipol-Wechselwirkungen der möglichen Konformationen kann eine Information über die molekulare Geometrie abgeleitet werden [47,48]. Weil das äußerst komplexe Spektrum nicht ohne Vorinformationen analysierbar ist, wurden die Spektren teilweise deuterierter Cyclopentane unter ^{2}D-Entkopplung aufgenommen. Diesen Spektren konnten die Größenordnungen der Dipol-Kopplungen entnommen werden. Mit diesen Werten sollte das vollständige ^{1}H-Spektrum synthetisiert werden. Von R. Poupko mit DSYMPLOT durchgeführte trial und error-Rechnungen brachten nicht den gewünschten Erfolg. So beziehen sich die publizierten D_{ij}-Werte auf die deuterierten Cyclopentane unter Vernachlässigung des Isotopeneffektes. Dies war der Stand des Projektes im Februar 1983.

Das auf Platte gespeicherte Spektrum (Abb.6.5) bildete die Grundlage meiner folgenden Rechnungen. Zunächst wurde durch gezielte Direktberechnungen visuell der ungefähre Wertebereich der Dipol-Kopplungen eingegrenzt, da eine Iteration ohne diese Vorprüfung aus Wirtschaftlichkeitsgründen nicht vertretbar gewesen wäre. Mit SPECPREP wurde das Spektrum für die Iteration vorbereitet. Es besteht aus 16 K-Datenpunkten und muß für die Iteration auf maximal 1024 Punkte reduziert werden. Wegen der vorliegenden Spiegelsymmetrie genügt es, die iterative Verfeinerung an einem Halbspektrum durchzuführen. Wegen der geringeren Verfälschung des Tieffeldhalbspektrums durch Flüssigkristallübergänge wurde dieses als Iterationsgrundlage herangezo-

gen (Abb.6.6). Durch die Punktreduktion von 8 K auf 928 Datenpunkte wird die Feinstruktur des Spektrums nur unwesentlich verändert (Abb.6.6). Die Iteration des ca. 28500 Linien umfassenden Systems führte zu einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechneten Spektrum. Trotz nicht separierbarer Flüssigkristallübergänge und trotz einer digitalen Auflösung von 1.5 Hz/Punkt konnte der integrale rms-Wert auf 11.6% gedrückt werden.

Dieses Spektrum stellt eines der komplexesten und größten Spinsysteme dar, das je gelöst wurde. Die gefundenen Parameter sind in Tab.6.4 wiedergegeben. Es ist weiterhin erfreulich, daß die Verhältnisse der reduzierten Kopplungen $\bar{D}_{ij}$ von [45] bestätigt werden können (Tab.6.5). Der Isotopeneffekt ist folglich vernachlässigbar klein.

Tab.6.5 Reduzierte Dipol-Wechselwirkungen ($\bar{D}_{ij}=D_{ij}/^2D_{11'}$) von Cyclopentan

1 mit DAVSYM bestimmte Werte

2 Werte aus [45] ermittelt aus deuterierten Cyclopentanen.

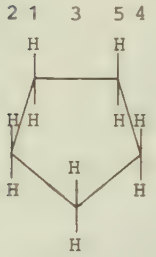
Die Numerierung ist Tab.6.4 zu entnehmen.

	1	2
$\bar{D}_{11'}$	1.0000	1.0000
$\bar{D}_{12}$	-0.1786	-0.1775
$\bar{D}_{12'}$	-0.0032	-0.0027
$\bar{D}_{13}$	-0.0937	-0.0933
$\bar{D}_{13'}$	-0.0245	-0.0244

Die von Z. Luz et al. [45] für deuterierte Cyclopentane ermittelte Pseudorotationsamplitude q = 0.463 Å gilt auch für Cyclopentan wie die vollständige Interpretation des experimentellen Spektrums (Abb.6.7) beweist.

Tab.6.4 Cyclopentan in nematischer Phase

a) per definitionem
HWB Halbwertsbreite
DA digitale Auflösung



$[[A]_2]_5$-Spinsystem

Aufnahmebedingungen

270 MHz ^{1}H-FT-Spektrum (3.5% in Bis(4-hexyloxy)azoxybenzen)
T = 385 K WH 270 Bruker
R. Poupko und Z. Luz, Rehovot

Iteration

Testrechnung zur Parameterabschätzung mit DSYMPLOT auf IBM 370/165; Feiniteration mit DAVSYM auf TR 445

Ergebnisse

ν_H	0.0	Hz	a)
$J_{11'}$	-12.7996(8)	Hz	
J_{12}	8.0078(5)	Hz	
$J_{12'}$	6.2978(4)	Hz	
J_{13}	-0.001 (0)	Hz	
$J_{13'}$	0.001 (0)	Hz	
D_{11}	1566.43 (5)	Hz	
D_{12}	-279.79 (2)	Hz	
$D_{12'}$	-5.0290(3)	Hz	
D_{13}	-146.823 (8)	Hz	
$D_{13'}$	-38.394 (2)	Hz	
HWB	3.6 (1)	Hz	
DA	1.477	Hz/Punkt	
rms	11.6	%	

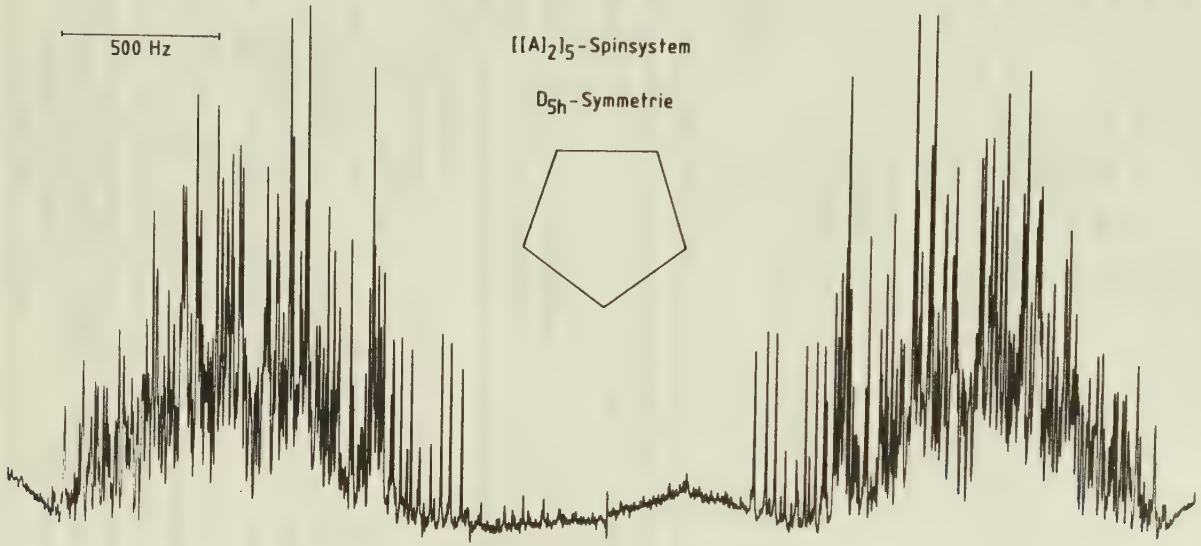


Abb.6.5 270 MHz ^{1}H-Spektrum von Cyclopentan T = 385 K
(3.5% in Bis(4-hexyloxy)azoxybenzen)

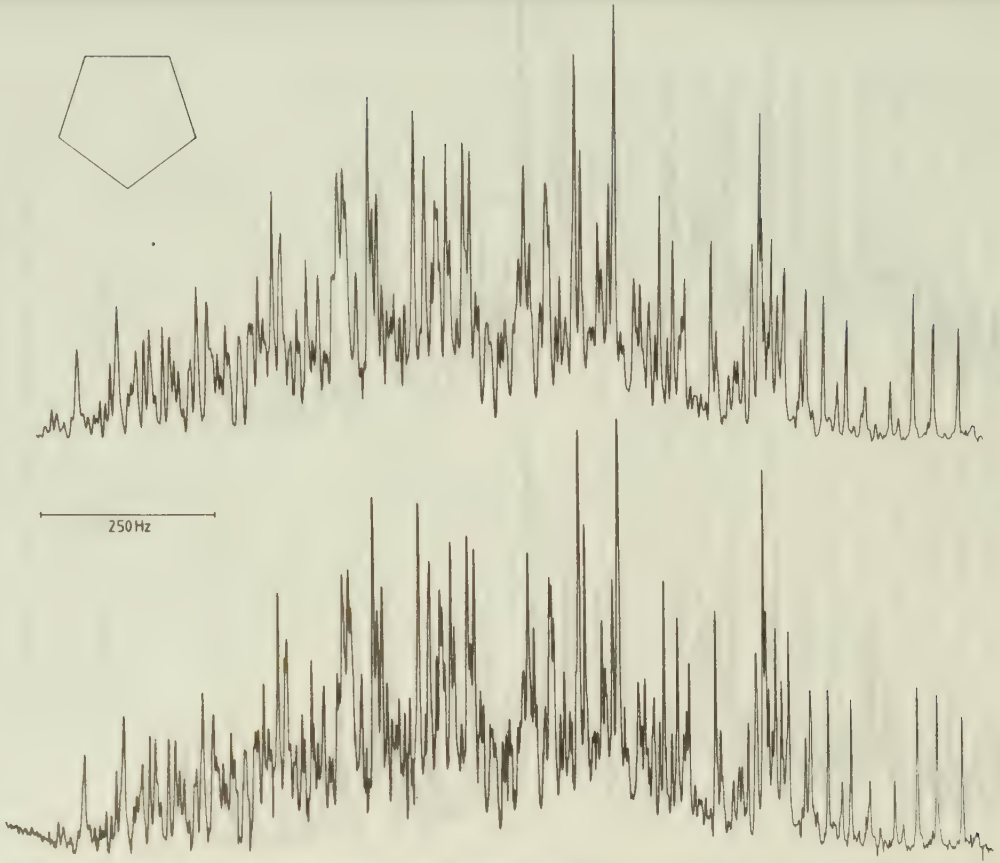


Abb.6.6 unten: linker Teil des experimentellen ^{1}H-Spektrums von Cyclopentan (Abb.6.5)
oben : phasenkorrigiertes und auf 928 Punkte reduziertes Spektrum

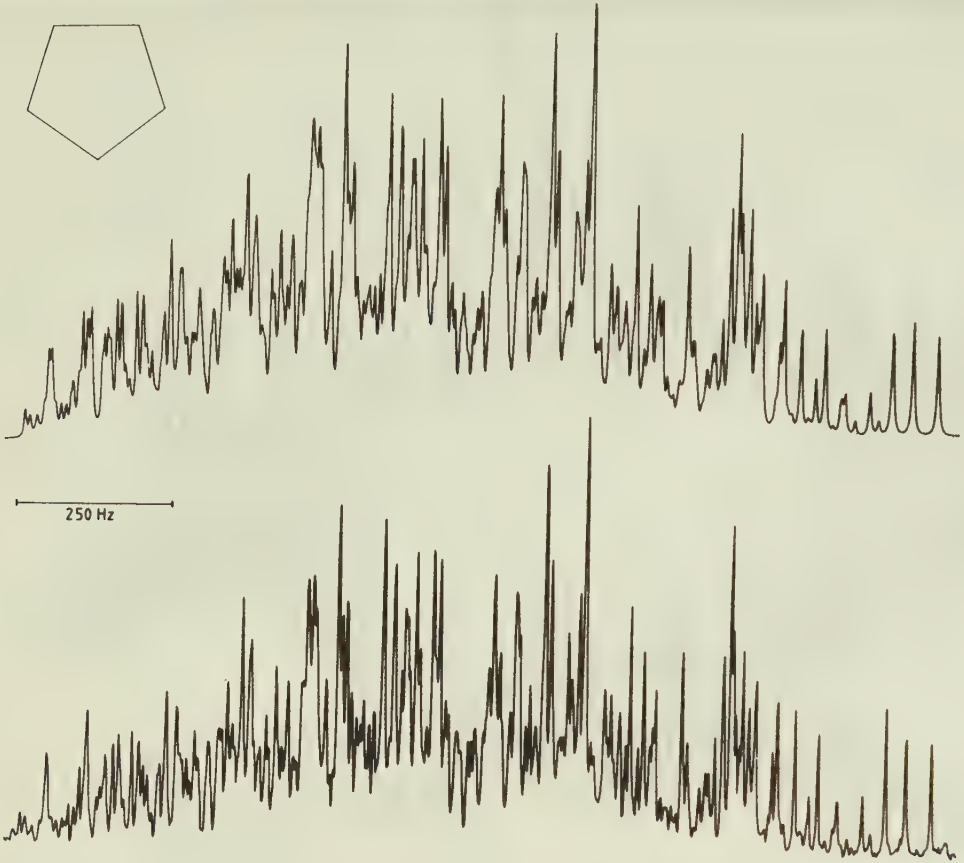
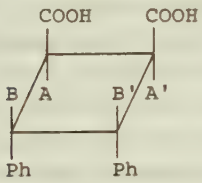


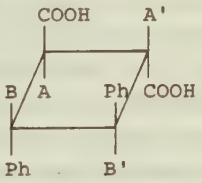
Abb.6.7 oben : iterativ verfeinertes Halbspektrum von Cyclopentan
unten: experimentelles Halbspektrum (vgl. Abb.6.6)

7. Der Spektrengenerator CYM

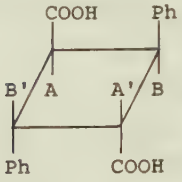
Besitzen in einem Molekül mehrere spinaktive Kerne gleiche Resonanzfrequenzen und zeigen gleiche Wechselwirkungen (Kopplungen) zu allen Nachbarkernen (Nachbargruppen), so lassen sie sich rechentechnisch zu einer Gruppe magnetisch äquivalenter Kerne zusammenfassen. Kopplungen innerhalb einer Gruppe magnetisch äquivalenter Kerne tragen nicht zum Spektrum bei. Der einfachste Fall magnetischer Äquivalenz ist bei einer Methylgruppe CH_3-R zu finden, die frei um die Bindungsachse zum Rest des Moleküls R rotieren kann. Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Methylgruppe sind hier nicht beobachtbar.
Es existieren auch Beispiele, in denen die magnetische Äquivalenz durch eine besondere Symmetrie im Molekül erzeugt wird. Bei der Photodimerisation der Zimtsäure können 4 Stereoisomere entstehen [49] (Abb.7.1), die NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind. In allen Isomeren liegt



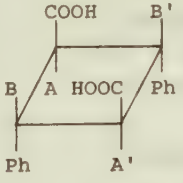
1 $[AB]_2$-C_s-Symmetrie



2 $[AB]_2$-C_2-Symmetrie



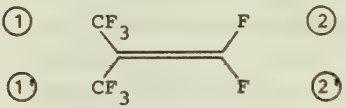
3 $[AB]_2$-C_i-Symmetrie



4 A_2B_2-C_1-Symmetrie
bzw. $[AB]_2$-C_{2v}-Symmetrie

Abb.7.1 Bei der Photodimerisation der Zimtsäure entstehende Stereoisomere und ihre Spinsysteme
A und B stehen für Protonen.

chemische Äquivalenz vor, im Isomer 4 zusätzlich magnetische Äquivalenz. Für Isomer 1 bis 3 gilt zwar $\nu_A = \nu_{A'}$, aber nicht $J_{AB}=J_{A'B}$, so daß die Protonen A und A' keine "composite-particle Gruppe" bilden. Im Isomer 4 ist die Zusatzbedingung aus Symmetriegründen erfüllt: $J_{AB}=J_{A'B}$. Das Spektrum ist durch die Parameter ν_A, ν_B und J_{AB} hinreichend definiert. Das A_2B_2-Spinsystem des Isomers 4 ist ein Sonderfall des $[AB]_2$-Systems. Die Größen $J_{AA'}$ bzw. $J_{BB'}$ nehmen keinen Einfluß auf das spektrale Erscheinungsbild. Für Isomer 1 - 3 ist DSYM der geeignete Spektrengenerator, für Isomer 4 ist CYM vorzuziehen, welcher magnetische Äquivalenz berücksichtigt.
Die Vorteile der composite-particle-Methode [31] seien am Beispiel der Fluoratome in Perfluorisobuten demonstriert.



$[A_3B]_2$-Spinsystem

Bei einer allgemeinen Behandlung von Perfluorisobuten als Spinsystem mit 8 Kernen I=1/2 erwartet man 256 Spinproduktfunktionen. Es liegt aber wegen der freien Rotation der CF_3-Gruppen magnetische Äquivalenz vor, die das Spektrum wesentlich vereinfacht. Das Gesamtspektrum ist durch gewichtete Überlagerung von getrennt berechneten Subspektren erhältlich. Die möglichen Subspektren sind in Abb.7.2 wie-

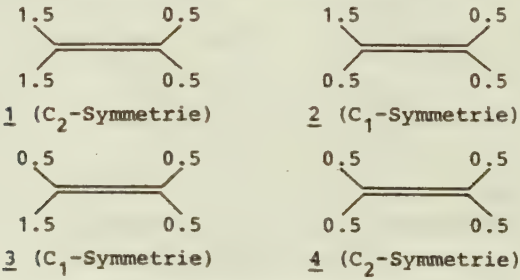


Abb.7.2 Aktueller Gesamtspin I_{akt} der individuellen Kerne bzw. Kerngruppen in den Subspektren des $[A_3B]_2$-Spinsystems von Perfluorisobuten

dergegeben, wobei die Spins bzw. Kerngruppen durch ihren aktuellen Gesamtspin I_{akt} charakterisiert werden.
Bei n magnetisch äquivalenten Kernen I=1/2 kann I_{akt} folgende Werte annehmen:

$$I_{akt} \begin{cases} 1/2, 3/2, \ldots, n/2 = I_{max} & \text{für ungeradzahlige n} \\ 0, 1, \ldots, n/2 = I_{max} & \text{für geradzahlige n.} \end{cases}$$

I_{max} entspricht dem maximal möglichen Gesamtspin einer Gruppe magnetisch äquivalenter Kerne.
Die statistische Häufigkeit H in der ein Subspektrum S auftritt wird aus dem Produkt der Spinmultiplizitäten $g(I_{max};I_{akt})$ der einzelnen Kerne bzw. Kerngruppen ermittelt.

$$H(S) = \prod g(I_{max};I_{akt}) \qquad (7.1)$$

Entscheidend für g ist folglich nicht nur der aktuelle Maximalspin I_{akt} im Subspektrum, sondern auch I_{max} einer Gruppe.

$$g(I_{max};I_{akt}) = \frac{n!(n+1-2(I_{max}-I_{akt}))}{(n+1-I_{max}+I_{akt})!(I_{max}-I_{akt})!} \qquad (7.2)$$

n Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne I=1/2

Für Gruppen mit bis zu 5 magnetisch äquivalenten Kernen I=1/2 sind die nach (7.2) resultierenden g-Werte in Tab.7.1 aufgeführt.

Tab.7.1 Statistische Häufigkeiten $g(I_{max};I_{akt})$ für magnetisch äquivalente Gruppen I=1/2

$I_{max}-I_{akt}$	I_{max} = 5/2	4/2	3/2	2/2	1/2
0	1	1	1	1	1
1	4	3	2	1	
2	5	2			

Für den aktuellen Gesamtspin I_{akt}=1/2 einer CF_3-Gruppe gilt: g(3/2;1/2) = 2. Die aus (7.1) und (7.2) ermittelte

Entartung der Subspektren von Perfluorisobuten ist in Tab.7.2 zusammengefaßt. Da die Subspektren 2 und 3 zudem

Tab.7.2 Entartung der Subspektren 1-4 resultierend aus den $g(I_{max};I_{akt})$-Werten nach (7.1)

	Kerne bzw. Kerngruppen				
	①	①'	②	②'	Entartung H(S)
Subspektren 1	1	1	1	1	1
2	1	2	1	1	2
3	2	1	1	1	2
4	2	2	1	1	4

aus Symmetriegründen äquivalent sind, ist das Gesamtspektrum von Perfluorisobuten durch Superponierung von nur 3 Subspektren erhältlich.
Die Symmetrie der Subspektren muß nicht der Spinsymmetrie des Moleküls entsprechen. Die Zahl der möglichen Symmetrieoperationen (Gruppenordnung) im jeweiligen Subspektrum entscheidet über die anzuwendende Charakterentafel. Deshalb werden CYM für die Erzeugung symmetrieadaptierter Linearkombinationen auch die Charakterentafeln der möglichen Untergruppen eingegeben. Für jede vorkommende Gruppenordnung sollte eine Charakterentafel vorhanden sein. Im Beispiel des Perfluorisobutens sind 2 Charakterentafeln ausreichend. Im Subspektrum 1 und 4 ist die C_2-Punktgruppe anwendbar, wohingegen bei Subspektrum 2 die Bedingungen der C_2-Operation nicht erfüllt sind und so die Charakterentafel der C_1-Gruppe benötigt wird.
Bei höhersymmetrischen Molekülen sind mehr Charakterentafeln erforderlich. Läßt die Spinsymmetrie z.B. 6 Symmetrieoperationen zu, so findet man Subspektren der Ordnung 6, 3, 2 und 1. Ist eine dieser Charakterentafeln nicht vorhanden, so wird für das entsprechende Subspektrum C_1-Symmetrie angenommen. Die Ausblockung der Hamilton-Matrix ist nicht mehr optimal.

Im folgenden Abschnitt sollen exemplarisch die Basisfunktionen bzw. Linearkombinationen der Subspektren 2 und 4 in Abb.7.2 entwickelt werden. Subspektrum 1 kann analog behandelt werden, aber wegen der Anzahl der Linearkombinationen (64) wird auf eine explizite Ausführung verzichtet.

Subspektrum 2

Für Subspektrum 2 sind die Bedingungen für das Vorliegen chemischer Äquivalenz nicht erfüllt. Es kann deshalb nicht durch Anwendung der Projektionsoperatorenmethode vereinfacht werden. Es handelt sich um das $^{1.5}A_3\ ^{0.5}A_3'\ ^{0.5}B\ ^{0.5}B'$-Subspektrum im $[A_3B]_2$-Spinsystem. Die 32 Basisfunktionen verteilen sich auf 7 mögliche m_T-Werte.

m_T	|① ; 1' ; ② ; 2' >
+3	| 1.5; 0.5; 0.5; 0.5>
+2	| 1.5; 0.5; 0.5;-0.5>
	| 1.5; 0.5;-0.5; 0.5>
	| 0.5; 0.5; 0.5; 0.5>
	| 1.5;-0.5; 0.5; 0.5>
+1	| 0.5; 0.5; 0.5;-0.5>
	| 0.5; 0.5;-0.5; 0.5>
	|-0.5; 0.5; 0.5; 0.5>
	| 1.5; 0.5;-0.5;-0.5>
	| 1.5;-0.5; 0.5;-0.5>
	| 1.5;-0.5;-0.5; 0.5>
	| 0.5;-0.5; 0.5; 0.5>
0	|-1.5; 0.5; 0.5; 0.5>
	| 0.5; 0.5;-0.5;-0.5>
	|-0.5; 0.5; 0.5;-0.5>
	|-0.5; 0.5;-0.5; 0.5>
	| 1.5;-0.5;-0.5;-0.5>
	| 0.5;-0.5; 0.5;-0.5>
	| 0.5;-0.5;-0.5; 0.5>
	|-0.5;-0.5; 0.5; 0.5>

m_T	$\vert ① ; ①' ; ② ; ②' \rangle$
-1	$\vert -0.5; 0.5; -0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -1.5; 0.5; -0.5; 0.5\rangle$
	$\vert 0.5; -0.5; -0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -1.5; 0.5; 0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -0.5; -0.5; 0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -0.5; -0.5; -0.5; 0.5\rangle$
	$\vert -1.5; -0.5; 0.5; 0.5\rangle$
-2	$\vert -0.5; -0.5; -0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -1.5; 0.5; -0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -1.5; -0.5; 0.5; -0.5\rangle$
	$\vert -1.5; -0.5; -0.5; 0.5\rangle$
-3	$\vert -1.5; -0.5; -0.5; -0.5\rangle$

Die Ausblockung der Hamilton-Matrix ist in Tab.7.3 zusammengefaßt.

Subspektrum 4

Auf die Spinkonfiguration in Subspektrum 4 ist die C_2-Operation anwendbar. Hier liegt effektiv ein System des Typs $[^{0.5}A_3{}^{0.5}B]_2$ vor. Die Berechnung symmetrieadaptierter Linearkombinationen erfolgt analog Kap.3. Die 16 Linearkombinationen lassen sich den irreduziblen Darstellungen A und B zuordnen. Die Faktorisierung nach m_T-Werten ist in Tab.7.3 beschrieben.

$\vert \phi \rangle =$	$\vert ① ; ①' ; ② ; ②' \rangle$
$\vert \phi_{A1} \rangle =$	$\vert 0.5; 0.5; 0.5; 0.5\rangle$
$\vert \phi_{A2} \rangle =$	$(\vert 0.5; 0.5; -0.5; 0.5\rangle$
	$+\vert 0.5; 0.5; 0.5; -0.5\rangle)/\sqrt{2}$
$\vert \phi_{A3} \rangle =$	$(\vert -0.5; 0.5; 0.5; 0.5\rangle$
	$+\vert 0.5; -0.5; 0.5; 0.5\rangle)/\sqrt{2}$
$\vert \phi_{A4} =$	$\vert 0.5; 0.5; -0.5; -0.5\rangle$
$\vert \phi_{A5} =$	$(\vert -0.5; 0.5; 0.5; -0.5\rangle$
	$+\vert 0.5; -0.5; -0.5; 0.5\rangle)/\sqrt{2}$

$|\phi\ > = \ |\textcircled{1}\ ;\ \textcircled{1}'\ ;\ \textcircled{2}\ ;\ \textcircled{2}'\ >$

$|\phi_{A6}> = (|-0.5;\ 0.5;-0.5;\ 0.5>$
$+|\ 0.5;-0.5;\ 0.5;-0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{A7}> = \ |-0.5;-0.5;\ 0.5;\ 0.5>$

$|\phi_{A8}> = (|-0.5;-0.5;-0.5;\ 0.5>$
$+|-0.5;-0.5;\ 0.5;-0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{A9}> = (|-0.5;\ 0.5;-0.5;-0.5>$
$+|\ 0.5;-0.5;-0.5;-0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{A10}>= \ |-0.5;-0.5;-0.5;-0.5>$

$|\phi_{B1}> = (|\ 0.5;\ 0.5;\ 0.5;-0.5>$
$-|\ 0.5;\ 0.5;-0.5;\ 0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{B2}> = (|\ 0.5;-0.5;\ 0.5;\ 0.5>$
$-|-0.5;\ 0.5;\ 0.5;\ 0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{B3}> = (|\ 0.5;-0.5;-0.5;\ 0.5>$
$-|-0.5;\ 0.5;\ 0.5;-0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{B4}> = (|\ 0.5;-0.5;\ 0.5;-0.5>$
$-|-0.5;\ 0.5;-0.5;\ 0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{B5}> = (|-0.5;-0.5;\ 0.5;-0.5>$
$-|-0.5;-0.5;-0.5;\ 0.5>)/\sqrt{2}$

$|\phi_{B6}> = (|\ 0.5;-0.5;-0.5;-0.5>$
$-|-0.5;\ 0.5;-0.5;-0.5>)/\sqrt{2}$

Unter Berücksichtigung chemischer und magnetischer Äquivalenz läßt sich, wie aus Tab.7.3 ersichtlich, die effektiv zu berechnende Zahl der Eigenwerte für Perfluorisobuten von 256 auf 112 reduzieren. Kein Block der Hamilton-Matrix ist größer als 8 * 8.

Der Spektrengenerator CYM wird vorteilhaft bei allen Spinsystemen mit chemischer und magnetischer Äquivalenz eingesetzt. Die chemische Äquivalenz ist jedoch keine notwendige Bedingung, so daß auch Fälle einfachster Symmetrie (C_1) berechnet werden können. CYM ist der Spektrengenerator in den Iterationsprogrammen DAVCYM und DAVCYM2, deren Iterationsteil mit DAVSYM und DAVSYM2 übereinstimmt.

Tab.7.3 Faktorisierung des $[A_3B]_2$-Spinsystems von Perfluorisobuten

Subspektrum (Symmetrie)	1 (C_2)		2 (C_1)	4 (C_2)	
Subspektraltyp	$[^{1.5}A_3\ ^{0.5}B]_2$		$^{1.5}A_3\ ^{0.5}A_3'\ ^{0.5}B\ ^{0.5}B'$	$[^{0.5}A_3\ ^{0.5}B]_2$	
irreduzible Darstellungen	A	B	A	A	B
$m_T = +4$	1				
$m_T = +3$	2	2	1		
$m_T = +2$	5	3	4	1	
$m_T = +1$	6	6	7	2	2
$m_T = 0$	8	6	8	4	2
$m_T = -1$	6	6	7	2	2
$m_T = -2$	5	3	4	1	
$m_T = -3$	2	2	1		
$m_T = -4$	1				
$\Sigma\ m_T$	36	28	32	10	6
Entartung nach Tab.7.2	1	1	2	4	4
Symmetrieentartung	1	1	2	1	1

8. Anwendungsbeispiel für DAVCYM und DAVCYM2

Die Programme DAVCYM und DAVCYM2 dienen der effizienten Analyse von Spinsystemen mit chemischer und magnetischer Äquivalenz. Sie wurden durch Austausch des Spektrengenerators aus den Programmen DAVSYM und DAVSYM2 erhalten. DSYM (Kap.3) wurde durch CYM ersetzt, dessen theoretische Grundlagen in Kap.7 beschrieben sind.

8.1 Perfluorisobuten

Als erster Anwendungstest für DAVCYM und DAVCYM2 wurde das schon in Kap.7 abgehandelte $[A_3B]_2$-Spinsystem von Perfluorisobuten ausgewählt. Aus Überlegungen der präparativen Chemie heraus bemühten sich M. Engelhardt und G. Hägele lange vergeblich, zuerst die 84.665 MHz und später auch die 338.66 MHz ^{19}F-Spektren von Lösungen des Perfluorisobutens in C_6D_6 und CD_3CN mit den klassischen Methoden der Spektralanalyse zu interpretieren. Erst nachdem G. Binsch und D.S. Stephenson [50] auf Bitte von G. Hägele das 94.07 MHz ^{19}F-Spektrum in C_6D_6 mit DAVIN2 automatisch iteriert hatten, gelang M. Engelhardt die Analyse des 338.66 MHz-Spektrums in C_6D_6 mit der Linienzuweisungsmethode [44]. Das entsprechende Spektrum in CD_3CN wurde dann als Test für das in Düsseldorf implementierte DAVINS benutzt und bildet hier die Testgrundlage für die neuen Programme DAVCYM und DAVCYM2.

Eine Iteration auf das Gesamtspektrum mit DAVCYM2 ohne Benutzung vorhandener Vorkenntnisse führten trotz guter rms-Werte stets zu lokalen Minima der Fehlerhyperfläche. Das läßt sich dadurch erklären, daß die CF_3-Gruppen das Spektrum mit 75% der Intensität dominieren. Das Erscheinungsbild dieses Teilspektrums ist jedoch weitgehend parameterinvariant, wohingegen der Hochfeldteil des Spektrums sehr sensitiv auf Parameteränderungen reagiert.

Diese Erfahrung machten auch Binsch und Stephenson. In derartigen Fällen empfielt es sich, zunächst das Teilspektrum mit dem größten Informationsgehalt zu iterieren und erst nach befriedigender Übereinstimmung das gesamte Spektrum zu verfeinern.
Deshalb behandelten wir zunächst den B-Teil (Abb.8.1) mit DAVCYM. Die abschließende Verfeinerung (Abb.8.2) wurde mit DAVCYM2 vorgenommen. Die Ergebnisse sind den oben zitierten Analysen in Tab.8.1 gegenübergestellt.

Tab.8.1 Perfluorisobuten

a) relative Frequenz
b) nicht iteriert
HWB Halbwertsbreite
DA digitale Auflösung

$[A_3B]_2$-Spinsystem

Aufnahmebedingungen

1 94.07 MHz ^{19}F-FT-Spektrum (30% in C_6D_6)
Varian XL-100; D.S. Stephenson und G. Binsch, München

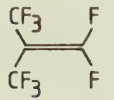
2-4 338.66 MHz ^{19}F-FT-Spektrum (50% in CD_3CN)
WH 360 Bruker; M. Feigel und D. Leibfritz, Bremen

Iteration

1 D.S. Stephenson mit DAVIN2 auf Cyber 175
2 M. Engelhardt mit DAVINS auf TR 445 (B-Teilspektrum)
3 hier mit DAVCYM (B-Teilspektrum) auf TR 445
4 hier mit DAVCYM2 auf TR 445

Ergebnisse

	1	2	3	4	
ν_1	394.613(9)	137.798(5)	138.017(5)	138.02 (2)	Hz a)
ν_2	754.266(2)	525.0 b)	524.3	524.315(6)	Hz a)
$J_{11'}$	-12.80 (2)	-12.95 (3)	-12.97 (2)	-13.06 (5)	Hz
$J_{12'}$	23.785(7)	24.035(8)	24.225(8)	24.13 (1)	Hz
$J_{22'}$	7.49 (1)	7.43 (1)	7.44 (1)	7.49 (3)	Hz
HWB	0.570(4)	0.58 (1)	0.53 (1)	0.85 (1)	Hz
DA	0.125	0.2	0.2	0.2	Hz/Punkt
rms	0.9	3.8	4.2	1.6	%



$[A_3B]_2$-Spinsystem B-Teil

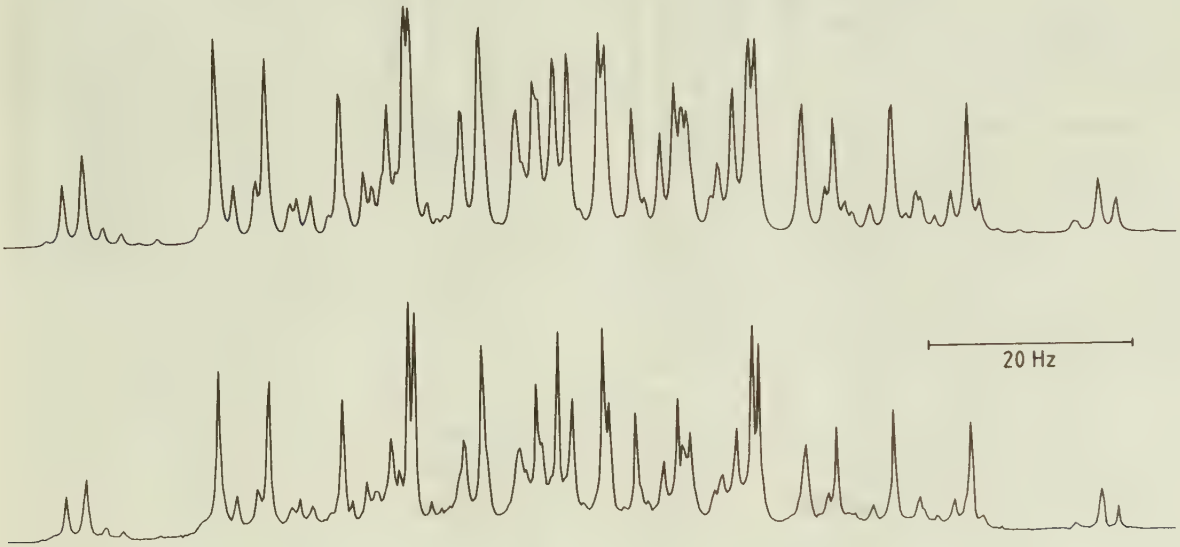


Abb.8.1 338.66 MHz ^{19}F-Teilspektrum von Perfluorisobuten (Hochfeldteil)
oben : mit DAVCYM iterativ verfeinertes Spektrum
unten: experimentelles Spektrum

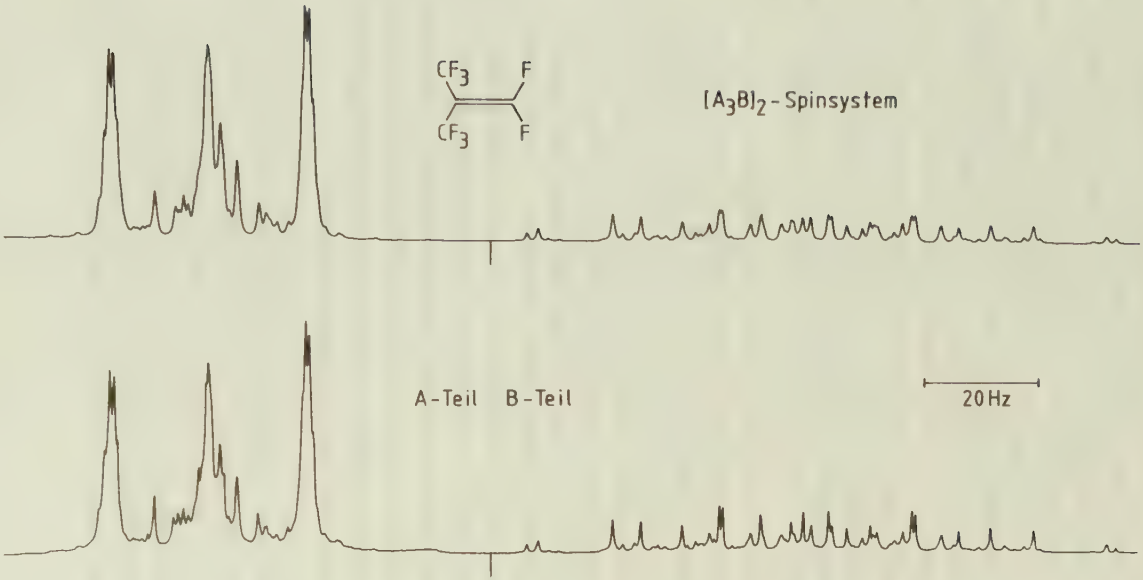


Abb.8.2 338.66 MHz ^{19}F-Spektrum von Perfluorisobuten
oben : mit DAVCYM2 iterativ verfeinertes Spektrum
unten: experimentelles Spektrum

9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Düsseldorfer Programme zur Berechnung symmetrischer Spinsysteme DSYMPLOT [17-19] und CYMPLOT [20] iterationsfähig zu machen. Großer Wert wurde auf die Vermeidung der bisher üblichen Linienzuweisungsverfahren gelegt, da diese bei komplexen Spinsystemen durch starke Linienüberlappung praktisch nicht mehr durchführbar ist. Die von G. Binsch und D.S. Stephenson [24,41] eingeführte automatisierte Iteration wurde deshalb favorisiert. Binsch benutzt ein auf Taylorserienkorrektur beruhendes Iterationsverfahren und erzwingt Konvergenz durch eine Testparametersuche nach Marquardt-Jones [38,40]. Das Iterationsverfahren wurde in Kap.4 und 5 beschrieben.

Der überarbeitete iterative Algorithmus wurde mit dem Spektrengenerator DSYM (Kap.3) aus DSYMPLOT zum Programm DAVSYM kombiniert. Die Effizienz von DAVSYM wurde im direkten Vergleich mit DAVINS von Binsch und Stephenson geprüft. Für die Iteration des ^{1}H-Spektrums der aromatischen Protonen in Acetophenon (Kap.6.1) benötigte DAVSYM nur 38% der Rechenzeit von DAVINS. Die Verfeinerung konvergiert zudem nach 32 anstatt 38 Iterationen.
DAVSYM berücksichtigt chemische Äquivalenz beliebiger Symmetrie für Spektren in isotropen wie anisotropen Solventien. Mit DAVSYM gelang die Interpretation des bisher als unlösbar beschriebenen nematischen Spektrum von Cyclopentan (Kap.6.4). Es handelt sich unseres Wissens um das komplexeste Spektrum, das je gelöst wurde.
Um auch solche Spektren iterativ zu verfeinern, deren Resonanzen durch weite Frequenzbereiche ohne Signale getrennt sind, wurde die Variante DAVSYM2 erstellt. Bis zu 5 Bereiche ohne Informationsgehalt können aus dem experimentellen Spektrum herausgeschnitten werden. Ohne diese Option würde der durch Kernspeicherplatz und Rechenzeit gegebene Rahmen gesprengt. Eine Anwendung wurde am Beispiel des aus 5 Teil-

spektren bestehenden ^{19}F-Spektrum von Trans-1,2-dibrom-hexafluorcyclobutan (Kap.6.3) demonstriert.
Der mit DAVSYM und DAVSYM2 beschrittene Weg wurde durch die gleichzeitige Berücksichtigung chemischer und magnetischer Äquivalenz bei Kernen I=1/2 ausgebaut. Durch Austausch des Spektrengenerators (DSYM gegen CYM) entstanden die Programme DAVCYM und DAVCYM2. Eine erste Anwendung fanden die composite-particle-Programme bei der Iteration der ^{19}F-Spektren von Perfluorisobuten (Kap.8.1).
Mit DAVSYM, DAVSYM2, DAVCYM und DAVCYM2 entstand ein leistungsfähiges Programmpaket für die automatisierte Bestimmung von Parametern komplexer NMR-Spektren.
Die neuen Programme wurden erstmals auf den folgenden Tagungen vorgestellt:

1) NMR-Diskussionstagung "Praktische Probleme der Kernresonanzspektroskopie", 16.-17.1.1984 in Dortmund
2) Diskussionstagung "Praktische Molekülspektroskopie", 28.2.-2.3.1984 in Dortmund.

Im Rahmen eines Plenarvortrages über Methoden automatischer Spektralanalyse auf der 25. Experimental NMR Conference, 8.-12.4.1984 in Wilmington, Delaware (U.S.A.) wird G. Binsch auch über die hier vorgestellten Neuentwicklungen berichten. Entsprechende Unterlagen wurden von unserer Seite zur Verfügung gestellt.

Das Programmpaket ist für die Aufnahme in folgende internationale Programmbibliotheken vorgemerkt:

1) "The NMR Program Library"
   Science and Engineering Research Council
   Daresbury Laboratory, Daresbury (Warrington), G.B.
2) "Quantum Chemistry Program Exchange"
   Dept. of Chemistry, Indiana University
   Bloomington, Indiana, U.S.A.

10. Literaturverzeichnis

1) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, "High Resolution NMR", Mc Graw Hill, New York 1959
2) J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy", Vol.1, Pergamon Press, Oxford 1965
3) J.D. Swalen in "Progress in NMR Spectroscopy", Vol.1, J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1966
4) P. Diehl, R.K. Harris und R.G. Jones in "Progress in NMR Spectroscopy", Vol.3, J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1967
5) E.O. Bishop in "Annual Reports on NMR Spectroscopy", E.F. Mooney (Hrsg.), Academic Press, London 1968
6) R.J. Abraham, "The Analysis of High Resolution NMR Spectra", Elsevier, Amsterdam 1971
7) R.A. Hoffman, S. Forsén und B. Gestblom in "NMR-Basic Principles and Progress", Vol.5, P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Springer, Berlin 1971
8) C.W. Haigh in "Annual Reports on NMR Spectroscopy", Vol.4, E.F. Mooney (Hrsg.), Academic Press, London 1971
9) P. Diehl, H. Kellerhals und E. Lustig in "NMR-Basic Principles and Progress", Vol.6, P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Springer, Berlin 1972
10) R.G. Jones in "Nuclear Magnetic Resonance", Vol.1-3;5, R.K. Harris (Hrsg.), The Royal Chemical Society, London 1972-1976
11) S. Castellano und A.A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863(1964)
12) R.K. Harris und C.M. Woodman, Mol. Phys. 10, 437(1966)
13) A.R. Quirt und J.S. Martin, J. Magn. Reson. 5, 318(1971)
14) C.W. Haigh in "Annual Reports on NMR Spectroscopy", Vol.4, E.F. Mooney (Hrsg.), Academic Press, London 1971
15) V. Lueg und G. Hägele, J. Magn. Reson. 26, 505(1977)

16) V. Lueg, Dissertation, Universität Düsseldorf 1977
17) W. Boenigk, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981
18) W. Boenigk und G. Hägele in "The NMR Program Library", W. Smith (Hrsg.), Science and Engineering Research Council, Daresbury Laboratory, Daresbury (Warrington), 1982, Bulletin No. 14
19) W. Boenigk und G. Hägele in "Quantum Chemistry Program Exchange" (QCPE), R.W. Counts (Hrsg.), Programm Nr. 470, 4(1), 20(1984)
20) W. Boenigk und G. Hägele, unveröffentlichte Ergebnisse 1982
21) R.B. Johannesen, J.A. Ferretti und R.K. Harris, J. Magn. Reson. 3, 84(1970)
22) P. Diehl, S. Sýkora und J. Vogt, J. Magn. Reson. 19, 67(1975)
23) P. Diehl und J. Vogt, Org. Magn. Reson. 8, 638(1976)
24) D.S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. 37, 395(1980)
25) D.S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. 37, 409(1980)
26) D.S. Stephenson und G. Binsch, Org. Magn. Reson. 14, 226(1980)
27) D.S. Stephenson und G. Binsch, Mol. Phys. 43, 697(1981)
28) G.A. Pearson, J. Magn. Reson. 27, 265(1977)
29) D. Ziessow, "On-line Rechner in der Chemie", Walter de Gruyter, Berlin 1973
30) H. Sillescu, "Kernmagnetische Resonanz", Springer, Berlin 1966
31) P.L. Corio, "Structure of High Resolution NMR Spectra", Academic Press, London 1967
32) R.K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman Books Ltd., London 1983

33) A. Saupe, Z. f. Naturforschg. 19a, 161(1964)
34) P. Diehl und C.L. Khetrapal in "NMR-Basic Principles and Progress", Vol.1, P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Springer, Berlin 1969
35) H. Schwarz, H. Rutishauser und E. Stiefel, "Numerik symmetrischer Matrizen", Teubner, Stuttgart 1972
36) H. Kleindienst, Z. f. Naturforschg. 28a, 911(1973)
37) M.D.J. Powell in "Numerical Analysis", J. Walsh (Hrsg.), Academic Press, London 1966
38) D.W. Marquardt, J. Soc. Indust. Appl. Math. 11, 431(1963)
39) K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2, 164(1944)
40) A. Jones, Comput. J. 13, 301(1970)
41) D.S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. 32, 145(1978)
42) G. Binsch, Plenarvortrag 6. GERM-Tagung, 10.-12.3.1982, Pont-à-Mousson, Frankreich
43) G. Hägele und M. Engelhardt, unveröffentlichte Ergebnisse 1983
44) M. Engelhardt, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1983
45) R. Poupko, Z. Luz und H. Zimmermann, J. Am. Chem. Soc. 104, 5307(1982)
46) A.C. Legen, Chem. Rev. 80, 231(1980)
47) S. Meiboom und L.C. Snyder, Acc. Chem. Res. 4, 81(1971)
48) J.W. Emsley und J.C. Lindon, "NMR Spectroscopy using Liquid Cristal Solvents", Pergamon Press, Oxford 1975
49) G. Montaudo, S. Caccamese und V. Librando, Org. Magn. Reson. 6, 534(1974)
50) D.S. Stephenson und G. Binsch, unveröffentlichte Ergebnisse 1982

Anhang 1 Eingabebeschreibung SPECPREP

SPECPREP dient der Vorbereitung eines experimentellen lineshapes für die automatische Iteration mit den Programmen DAVSYM, DAVSYM2, DAVCYM und DAVCYM2. Die mathematischen Verfahren der durchgeführten Spektrenkorrekturen wurden in Kap.2 beschrieben.
Für den Programmablauf sind folgende Hilfsdateien erforderlich:

- Eingabespezifikationen (I/O Kanal 5)
- Kontrolloutput (I/O Kanal 6)
- experimenteller lineshape (I/O Kanal 7)
- korrigierter lineshape (I/O Kanal 11)
- Kontrollplot zur visuellen Überwachung (I/O Kanal 12).

Die Eingabepositionen 1-10 werden nacheinander abgearbeitet. Die Daten für Position 1-9 werden in Kanal 5, für Position 10 in Kanal 7 erwartet. Am Ende des Programmlaufes werden einige Kontroll- und Steuerdaten sowie ein Frequenz- und Intensitätsfeld in Kanal 11 geschrieben. Diese Datei kann von den oben aufgezählten Iterationsprogrammen direkt verarbeitet werden.

Eingabepositionen

1) TEXT FORMAT(20A4)

TEXT Problemkennung für den Job

2) IDATA, IFLAT, IPLOT, NCUT FORMAT(4I1)

Mit IDATA wird die Form der Eingabe des experimentellen Spektrums in Kanal 7 festgelegt.

IDATA = 0 Das Spektrum wird vom Magnetband gelesen. Diese Eingabemöglichkeit kann ohne Änderungen nur auf CDC-Rechnern benutzt werden. Das Unterprogramm CONVER muß für andere Rechner modifiziert werden (vgl. Kap.2).

IDATA = 1 Das Spektrum besteht aus bis zu 1024 Datenpunkten, deren Format in Pos. 10 beschrieben werden.

IDATA = 2 Das Spektrum liegt in digitalisierter Form mit 10200 Datenpunkten im Format 16F5.0 vor (Testdatensatz Acetophenon).

IDATA = 3 nicht besetzt
Die Synthese einer Lorentzkurve aus gegebenen Linienmaxima erfolgt direkt in den Iterationsprogrammen.

IDATA = 4 Das Spektrum wird im variablen Integerformat eingelesen wie in Pos. 10 beschrieben.

IFLAT steuert die Basislinienkorrektur.

IFLAT = 0 keine Basislinienkorrektur

IFLAT = 1 lineare Basislinienkorrektur, wenn NFC = 0 in Pos. 3
Basislinienkorrektur durch Entwicklung einer Fourierserie, wenn NFC > 0 in Pos. 3

IFLAT = 2 Kombination einer linearen Korrektur und Korrektur durch eine Fourierserie

IPLOT = 0 keine Ploterstellung

IPLOT = 1 Die Veränderungen des experimentellen Spektrums können schrittweise durch einen Kontrollplot verfolgt werden.

NCUT Zahl spektraler Teilbereiche, die mangels Signal aus dem experimentellen lineshape herausgeschnitten werden sollen. (NCUT ≤ 6)

3) NFC, NS, NOF FORMAT(I2,I3,I5)

NFC Zahl der sin/cos-Terme bei der Fourierserienentwicklung (vgl. Pos.2) (NFC ≤ 10)

NS In der ersten Glättung zur Rauschentfernung werden 2 NS + 1 Punkte berücksichtigt.

NOF Zahl der gewünschten Datenpunkte nach Behandlung des Spektrums
In der Standardversion von SPECPREP sind bis zu 1024 Punkte zugelassen.

4) X0, SWEEPW FORMAT(2F10.0)

X0 linke Frequenzgrenze des Spektrums

Bei IDATA = 1 (Pos.2) entspricht diese Frequenz dem 0. Datenpunkt des Spektrums, bei allen anderen Eingabearten dem 1. Punkt.

SWEEPW Frequenzbreite des Gesamtspektrums in Hz

5) FSTRUN, FETRUN FORMAT(2F10.0)

FSTRUN für die Iteration gewünschte linke äußere Grenze des lineshapes

FETRUN rechte äußere Frequenzgrenze

6) FSNOIS, FENOIS FORMAT(2F10.0)

Für die Berechnung des statistischen Rauschens wird ein Frequenzbereich des Spektrums ohne Signale ausgewählt.

FSNOIS linke Frequenzgrenze für die Rauschberechnung

FENOIS rechte Grenze für die Rauschberechnung

7) FSFL, FEFL FORMAT(2F10.0)

FSFL linke Frequenzgrenze der Basislinienglättung

FEFL rechte Frequenzgrenze der Basislinienglättung

Im Regelfall werden die Grenzen von Pos.5 eingegeben.

8) (FSCUT(I), FECUT(I), I=1, NCUT) FORMAT(2F10.0)

Wenn NCUT = 0 in Pos.2, so wird diese Eingabeposition übersprungen. Andernfalls werden die Grenzen der herauszuschneidenden spektralen Bänder angegeben.

FSCUT(I) linke Frequenzgrenze des I-ten herauszuschneidenden Bereiches

FECUT(I) rechte Frequenzgrenze des I-ten herauszuschneidenden Bereiches

9) XL, YL FORMAT(2F10.0)

XL Länge der Frequenzachse für den Kontrollplot in cm

YL Länge der Intensitätsachse für den Kontrollplot in cm

Diese Eingabeposition dient zusätzlich der in-

ternen Normierung des Spektrums.

10) Eingabe des experimentellen Spektrums in I/O Kanal 7

Die Art der Eingabe des experimentellen Spektrums wird durch IDATA in Pos.2 gesteuert.

IDATA = 0 Verarbeitung eines Magnetbandes

IDATA = 1 Eingabe von bis zu 999 Punkten eines digitalisierten Spektrums in beliebiger Reihenfolge im Format III.NNN; III ist die Datenpunktnummer und NNN die Intensität des Datenpunktes III. Es werden jeweils bis zu 3 Ziffern gelesen, wobei die Intensitätswerte auch negativ sein dürfen. Mehrere Datenpunkte auf einer Datenkarte werden durch mindestens ein Blank getrennt. Das Spektrum wird durch die Eingabe von '*' abgeschlossen.

IDATA = 2 Eingabe von 10200 Intensitäten im Format 16F5.0

IDATA = 4 Eingabe von maximal 10200 Intensitäten im Format xIn (x=1,...,40;n=1,...,40) Abschluß der Eingabe durch Dateiende

Das Programm SPECPREP erstellt eine Datei mit den aufbereiteten Daten. Diese Datei kann nach manueller Digitalisierung des experimentellen Spektrums natürlich auch durch andere Hilfsprogramme beschrieben werden. Die Datei enthält nach Programmlauf von SPECPREP folgende Informationen:

1) X0, UM, RNOIS, NO, NBER FORMAT(3F10.3,2I4)

X0 linke Frequenzgrenze des Spektrums

UM Punktabstand auf der Frequenzachse
UM ist positiv, wenn die NMR-übliche Frequenzachse gewählt wird.

RNOIS rms-Wert des Rauschens im Originalspektrum

NO Zahl der Datenpunkte

NBER Zahl der Teilspektren, die zu einem lineshape verknüpft wurden

2) (NANF(I), NEND(I), I=1, NBER) FORMAT(12I4)

Diese Position wird nur erstellt, wenn aus dem experimentellen Spektrum Teilbereiche herausgeschnitten wurden, d.h. bei einer Vorbereitung des Spektrums für die Iteration mit DAVSYM2 oder DAVCYM2.

NANF(I) erster Datenpunkt des I-ten Teilspektrums

NEND(I) letzter Datenpunkt des I-ten Teilspektrums

3) (SF(I), I=1,NO) FORMAT(8F10.3)

SF Datenfeld der Frequenzpunkte

4) (SI(I), I=1, NO) FORMAT(8F10.3)

SI Datenfeld der Intensitäten

Anhang 2 Eingabebeschreibung DAVSYM und DAVSYM2

DAVSYM und DAVSYM2 dienen der automatisierten Iteration von NMR-Spektren unter Berücksichtigung allgemeiner chemischer Äquivalenz. Die angewendeten mathematischen Verfahren und der Spektrengenerator DSYM werden in Kap.3-5 beschrieben. In der Variante DAVSYM2 werden bis zu sechs Teilspektren simultan in einer Iteration behandelt.
Für den Programmablauf sind folgende Hilfsdateien erforderlich:

- Zwischenspeicher zum formatfreien Lesen und Schreiben (I/O Kanal 1)
- Eingabespezifikationen (I/O Kanal 5)
- Kontrolloutput (I/O Kanal 6)
- Frequenzen und Intensitäten der Bandenmaxima zur Synthese eines pseudoexperimentellen Spektrums (I/O Kanal 7)
- mit SPECPREP vorbereiteter experimenteller lineshape (I/O Kanal 11)
- Kontrollplot zur visuellen Überwachung (I/O Kanal 12).

Die Informationen über das experimentelle Spektrum befinden sich wahlweise in Kanal 7 oder 11. Die Eingabepositionen 1-15 werden nacheinander abgearbeitet. Die Daten für Pos.1-11 sowie 13-15 werden in Kanal 5 erwartet. Bei Pos.12 ist der jeweils erforderliche Kanal angegeben.

1) TEXT FORMAT(20A4)

TEXT frei wählbare Bezeichnung des Jobs
Die ersten 16 Zeichen werden zusätzlich als Kennung des Plots ausgewertet.

2) A1, A2, SETOUT, SPEED, ITMAX FORMAT(E10.0, 3F10.0,I5)

A1 Korrelationsmatrixfaktor des 1. Iterationszyklus
A1 bestimmt die Stärke der Glättungsfunktion für die Fehlerhyperfläche Φ. Die Glättung ist umso stärker, je kleiner der Exponent gewählt wird.

A1 < 0 exponentielle Korrelation

A1 > 0 Lorentz-Korrelation

A2 Multiplikative Änderung von A1 bei jedem Iterationszyklus
Die Glättung der Fehlerhyperfläche Φ nimmt folglich im Verlauf der Iteration ab.

SETOUT Konvergenzkriterium
Ist das Verhältnis der Fehlerverbesserung bei einem Iterationsschritt kleiner als SETOUT, wird der aktuelle Zyklus beendet.

SPEED wird für die Berechnung von NSTEP benutzt.
Mit SPEED > 1.0 wird in den ersten Zyklen eine Zusammenfassung mehrerer experimenteller Datenpunkte zu Intensitätsgruppen zwecks Beschleunigung der Rechnung bewirkt.

ITMAX Zahl der maximal auszuführenden Iterationsschritte (Voreinstellung 1000)

ITMAX < 0 Simulation eines Spektrums ohne Iteration

3) IDATA, IPRINT, IPLOT, NBER, ISD, NO FORMAT(4I1,1X,I1,I4)

IDATA = 0 Das experimentelle Spektrum wurde mit SPECPREP vorbereitet und befindet sich in I/O Kanal 11.

IDATA = 3 Das pseudoexperimentelle Spektrum soll aus Linienlagen und Intensitäten synthetisiert werden. Die Daten befinden sich in Kanal 7.

IPRINT = 1 ausführliche Outputverfolgung der Iterationen

IPRINT = 2 zusätzlicher Ausdruck des Startspektrums

IPLOT = 1 Es werden Calcompplots gewünscht.
a) experimentelles Spektrum
b) berechnetes Spektrum mit Startdatensatz
c) Spektrum mit verbessertem Datensatz

NBER Zahl der Teilspektren im Eingabespektrum
NBER wird nur von DAVSYM2 ausgewertet.

ISD = 1 Bei erfolgloser Suche nach verbesserten Parametern auf den Testspiralen werden diese in Richtung des negativen Gradienten $\vec{d}$ gesucht.

NO Zahl der Datenpunkte für die Spektrenberechnung (Auswertung nur bei ITMAX < 0)

4) XL, YL, AMIN, SF(1), SF(NO) FORMAT(5F10.3)

XL Frequenzachsenlänge in cm

YL Intensitätsachsenlänge in cm
XL und YL dienen der Skalierung der Calcomp-plots, YL zusätzlich der Spektrennormierung.

AMIN Minimalintensität (Voreinstellung 0.05)
Übergänge mit einer kleineren Intensität als AMIN werden unterdrückt.

SF(1) Frequenz des 1. Punktes im simulierten Spektrum (linke Grenze)

SF(NO) Frequenz des letzten Punktes im simulierten Spektrum (rechte Grenze)
Auswertung von SF(1) und SF(NO) nur bei ITMAX < 0

5) KFDIM, NRASS, NKLASS, IGROUP FORMAT(3I2,A4)

KFDIM Zahl der spinaktiven Kerne

NRASS Zahl der irreduziblen Darstellungen (Rassen)

NKLASS Zahl der Klassen konjugierter Elemente

IGROUP Symbol der Symmetriegruppe
NRASS, NKLASS und IGROUP beziehen sich auf die Charakterentafel der Punktgruppe der spinaktiven Kerne im Molekül. NRASS und NKLASS sind normalerweise gleich. Eine Ausnahme bilden die Punktgruppen, in denen die reellen Charaktere entarteter Rassen durch Addition komplexer Charaktere entstehen. Dies sind die Punktgruppen C_3, C_4, C_5, C_6, C_{3v}, C_{5h} und S_8. In diesen Fällen ist NRASS kleiner als NKLASS.

6) (IFACTW(I), I=1, NKLASS) FORMAT(10I2)

IFACTW(I) Zahl der Symmetrieoperationen in der I-ten Klasse konjugierter Elemente
Diese Information kann der Charakterentafel entnommen werden. Die Punktgruppe D_3 z.B. bedingt 6 Symmetrieoperationen, die ein

Molekül in sich selbst überführen. Diese Symmetrieoperationen lassen sich in drei Klassen konjugierter Elemente unterteilen: $\{E\}$; $\{C_3, C_3^2\}$; $\{C_2, C_2', C_2''\}$.
Die Eingabe muß lauten: 1 2 3.
Die Summe aller IFACTW ergibt die Gruppenordnung.

7) RCHR, (ROP(J), J=1, NKLASS) FORMAT(1X,A4,10F6.3)

RCHR Symbol der irreduziblen Darstellung
ROP(J) Charakter der J-ten Klasse konjugierter Elemente in der irreduziblen Darstellung RCHR

Pos.7 dient der Eingabe der Charakterentafel. Diese wird in komprimierter Form eingelesen, d.h. ein Charakter für jede Klasse konjugierter Elemente. Die Charakterentafel kann der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden. Die Reihenfolge der Klassen konjugierter Elemente ist nebensächlich. Wichtig ist, daß die Permutationsoperatoren in Pos.8 in entsprechender Reihenfolge eingelesen werden.
Werden die reellen Charaktere der entarteten Rasse RCHR durch Addition komplexer Charaktere erhalten, so wird diese Rasse durch "+" in der ersten Spalte der Datenkarte gekennzeichnet.

Die Zahl der Datenkarten in Pos.7 wird durch NZAHL festgelegt (vgl. Pos.5).

8) N1, N2, (IOP(J), J=1, N1*N2) FORMAT(32I2)

N1 Zahl der Permutationszyklen
N2 Dimension der Permutationszyklen
IOP(J) Element J eines Permutationsoperators

Die Zahl der einzulesenden Permutationsoperatoren entspricht der Gruppenordnung. Die Operatoren müssen in der Reihenfolge eingelesen werden, in der die entsprechende Symmetrieoperation in der Charakterentafel vorkommt. Für jede Symmetrieoperation ist eine Datenkarte vorgesehen.

Die Operatoren müssen folgende Bedingungen erfüllen:

a) In einem Operator dürfen nur Permutationszyklen gleicher Länge vorkommen.

b) Alle spinaktiven Atome müssen im Operator vorkommen.

Beispiele:

(12)(34)(56)(78)

Es liegen 4 Permutationszyklen der Dimension 2 vor. Durch diese Symmetrieoperation wird Atom 1 in 2, 2 in 1, 3 in 4, 4 in 3, 5 in 6, 6 in 5, 7 in 8 und 8 in 7 überführt.

Die Eingabe muß lauten: 4 2 1 2 3 4 5 6 7 8.

Identische Bedeutung haben: 4 2 2 1 3 4 6 5 8 7

bzw. 4 2 8 7 2 1 3 4 5 6.

(12)(34)(5)(6)

Hier werden Kern 5 und Kern 6 durch die Symmetrieoperation in sich selbst abgebildet. Da die übrigen Zyklen aber die Dimension 2 besitzen, müssen die Einerzyklen dieser Dimension angeglichen werden.

Die Eingabe kann lauten: 4 2 1 2 4 3 5 5 6 6.

9) NISO, I, RES FORMAT(2I2,1X,F15.5)

NISO	Iso-Wert des Kernes I
I	spinaktiver Kern I
RES	Resonanzfrequenz des Kernes I in Hz

Symmetrisch äquivalente Kerne erhalten automatisch gleiche Resonanzfrequenzen, wodurch der Input wesentlich reduziert wird.

Als letzte Karte wird eine LEERKARTE eingelesen.

10) I, J, AIJ, DIJ FORMAT(2I2,1X,2F15.5)

I	spinaktiver Kern I
J	spinaktiver Kern J
AIJ	Spin-Spin-Kopplung von Kern I zum Kern J in Hz
DIJ	Dipol-Dipol-Kopplung von Kern I zum Kern J

Es werden nur die von 0 verschiedenen Kopplungen eingelesen. Aus Symmetriegründen gleiche Kopplungen werden

automatisch mit gleichen Werten belegt. Werden die Dipol-Kopplungen nicht eingelesen, so erhält man das gewöhnliche Spektrum in isotroper Phase.
Als letzte Karte wird eine LEERKARTE eingelesen.

11) ALW, BALIC, BATILT, THRLW, THRBI, THRBT FORMAT(6F10.0)

ALW Halbwertsbreite in Hz

BALIC linearer Versatz des experimentellen Spektrums von der Nullinie in cm

BATILT Basislinien steigung
BATILT = $\Delta Y / \Delta X$
BALIC und BATILT sollen einen vorhandenen Phasenfehler kompensieren, da solche Fehler das Integral stark verfälschen. Am Start der Iteration werden BALIC und BATILT in der Regel auf 0 gesetzt, da die meisten Fehler durch SPECPREP beseitigt wurden.

Eine Iteration auf ALW, BALIC und BATILT sollte erst in den letzten Zyklen zugeschaltet werden, da sonst diese Parameter die Iteration zu stark bestimmen. Der Zeitpunkt der Freigabe kann mit THRLW, THRBI und THRBT einzeln gesteuert werden. Ist der aktuelle Korrelationsmatrixfaktor größer als der hier vorgegebene Wert, beginnt die Iteration des zugeschalteten Parameters.

THRLW Iterationsfreigabe von ALW

THRBI Iterationsfreigabe von BALIC

THRBT Iterationsfreigabe von BATILT

Bei Simulation ohne Iteration (ITMAX < 0) ist der Input beendet.

12) Die Eingabe des experimentellen Spektrums kann auf zwei Arten erfolgen (A;B).

A) IDATA = 0 Das Spektrum wurde von SPECPREP für die Iteration vorbereitet.

B) IDATA = 3 Das Spektrum wird aus Linienmaxima (Frequenz- Intensitätspaare) synthetisiert.

A und B werden nacheinander abgehandelt.

A1) X0, UM, RNOIS, NO, NBER FORMAT(3F10.3,2I4)
Eingabe in I/O Kanal 11

X0	linke Frequenzgrenze des experimentellen Spektrums
UM	Abstand zweier benachbarter Datenpunkte in Hz
UM > 0	Frequenz nimmt von links nach rechts im Spektrum ab (übliche Konvention).
UM < 0	Frequenz nimmt von links nach rechts im Spektrum zu.
RNOIS	rms-Wert des Rauschens im experimentellen Spektrum
NO	Zahl der Datenpunkte Die maximale Zahl der Datenpunkte wurde für die Standardversionen auf 1024 festgelegt.
NBER	Zahl der Teilspektren (maximal 6) NBER wird von DAVSYM nicht ausgewertet.

A2) (NANF(I), NEND(I), I=1, NBER) FORMAT(12I4)
Eingabe in I/O Kanal 11

Pos.A2 entfällt bei DAVSYM.

NANF(I)	1. Datenpunkt des I-ten Teilspektrums
NEND(I)	letzter Datenpunkt des I-ten Teilspektrums

A3) (SF(I), I=1, NO) FORMAT (8F10.3)
Eingabe in I/O Kanal 11

SF	Frequenzfeld des digitalisierten und aufbereiteten Spektrums

A4) (SI(I), I=1, NO) FORMAT(8F10.3)
Eingabe in I/O Kanal 11

SI	Intensitätsfeld des digitalisierten und aufbereiteten lineshapes

Weitere Eingaben ab Pos.13

B1) X0, UM FORMAT(2F10.0)
Eingabe in I/O Kanal 5

Pos.B1 entfällt bei DAVSYM2.

X0, UM siehe Pos.A1

B2) NO, ALINW FORMAT(I5,F10.3)

Eingabe in I/O Kanal 5

Pos.B2 entfällt bei DAVSYM2.

NO Zahl der Datenpunkte für die Synthese des pseudoexperimentellen Spektrums (<1025)

ALINW Halbwertsbreite in Hz

B3) ALINW, UM FORMAT(2F10.3)

Eingabe in I/O Kanal 5

Pos.B3 entfällt bei DAVSYM.

ALINW Halbwertsbreite in Hz

UM siehe Pos.A1

B4) (FRANF(I), FREND(I), I=1, NBER) FORMAT(2F10.3)

Eingabe in I/O Kanal 5

Pos.B4 entfällt bei DAVSYM.

FRANF(I) Anfangsfrequenz des I-ten Teilspektrums (linke Grenze)

FREND(I) Endfrequenz des I-ten Teilspektrums (rechte Grenze)

B5) ALINF, ALINI FORMAT(2F10.3)

Eingabe in I/O Kanal 7

ALINF Frequenz eines Signals

ALINI Intensität des Signals ALINF

Für jede Linie ist eine Datenkarte vorgesehen. Abschluß dieser Position erfolgt durch eine LEERKARTE.

13) (NLL(I), I=1, 16) FORMAT(16I3)

NLL unabhängig voneinander zu iterierende Parameter

Jeder spektrale Parameter ist durch eine Zahl eindeutig gekennzeichnet. Diese Zahl kann dem Output entnommen oder auch systematisch abgeleitet werden. Für einen 2-Spinfall ohne Symmetrie würde gelten:
$\nu_1 \triangleq 1$; $\nu_2 \triangleq 2$; $J_{12} \triangleq 3$; $D_{12} \triangleq 4$; X0 $\triangleq$ 5; ALW $\triangleq$ 6; BALIC $\triangleq$ 7, BATILT $\triangleq$ 8. Für eine Iteration von ν_2 und Halbwertsbreite müßte die Eingabe lauten: 2 6.

Symmetrisch äquivalente Positionen werden nur einmal aufgeführt und werden bei Iterationen stets zusammen behandelt. Werden im obigen Beispiel die Kerne 1 und 2 durch eine zweizählige Symmetrieoperation ineinander überführt, so ändert sich die Numerierung:
$\nu_1 = \nu_2 \triangleq 1$; $J_{12} \triangleq 2$; $D_{12} \triangleq 3$;...; BATILT $\triangleq$ 7.
In den Standardversionen von DAVSYM und DAVSYM2 können bis zu 16 unabhängige Parameter iteriert werden.

14) (NSPL(J), J=1, 10) FORMAT(10I3)

Pos. 14 eröffnet die Möglichkeit, Resonanzfrequenzen und Kopplungen zusätzlich zu Symmetrierestriktionen an variierte Werte anzubinden.

NSPL(1) Parameterkennung aus Pos.13 des Parameters an den angekoppelt werden soll

NSPL(J) Parameterkennung des Parameters, der an NSPL(1) gekoppelt wird (J=2, 3,..., 10)

Ist NSPL(J) negativ, so erhält der entsprechende Parameter das umgekehrte Vorzeichen von NSPL(1).
Beispiel:
Parameter 4 und 5 sollen immer die Werte von Parameter 2 erhalten. Parameter 7 soll zwar den gleichen Betrag aber umgekehrtes Vorzeichen bekommen.
Die Eingabe muß lauten: 2 4 5 -7.
Es sind bis zu 10 Datenkarten zulässig.
Die Pos.14 wird durch eine LEERKARTE abgeschlossen.

15) PLL, PUL FORMAT(2F10.0)

PLL untere Frequenzgrenze des iterierten Parameters

PUL obere Frequenzgrenze des iterierten Parameters

Für jeden iterierten Parameter ist eine Datenkarte vorgesehen. Die Reihenfolge der Eingabe muß mit der Reihenfolge in Pos.13 übereinstimmen. Durch Pos.15 werden die möglichen Werte der iterierten Parameter eingeschränkt.

Anhang 3 Eingabebeschreibung DAVCYM und DAVCYM2

Mit den Programmen DAVCYM und DAVCYM2 wurde das Konzept von DAVSYM und DAVSYM2 durch Berücksichtigung magnetischer Äquivalenz ausgeweitet. Weil der Iterationsalgorithmus übernommen wurde, blieb die Eingabe in weiten Teilen unverändert. Sind keine Abweichungen zu DAVSYM und DAVSYM2 vorhanden, so erfolgt nur ein Querverweis zu den entsprechenden Eingabepositionen in Anhang 2. Für den Programmablauf sind zudem die gleichen Hilfsdateien erforderlich.

Die Größe der Spinsysteme, die behandelt werden können, hängt von einigen hier zusammengefaßten Bedingungen ab.

a) Da die Basisproduktfunktionen in einem Computerwort abgespeichert werden, ist die Wortstruktur des verwendeten Rechners von Bedeutung. Die Zahl der möglichen composite-particle-Gruppen erhält man, indem die verfügbare Bitzahl durch 5 dividiert wird. Für den Telefunken-Rechner TR 445 (CGK Konstanz) gilt beispielsweise: 48 Bits / 5 = 9 composite-particle-Gruppen.
b) Jede composite-particle-Gruppe kann theoretisch bis zu 15 Spins I = 1/2 besitzen.
c) Das Produkt der Spinmultiplizitäten darf 4100 nicht überschreiten (maximale Zahl der Basisfunktionen).
d) Punktgruppen mit bis zu 10 Klassen konjugierter Elemente und 12 Symmetrieoperationen können angewendet werden.
e) Nur Submatrizen < 92*92 werden diagonalisiert.

Einige der genannten Grenzen können durch leichte Programmänderungen überschritten werden. Die Durchführung solcher Änderungen ist von den Autoren zu erfragen.

Eingabepositionen

1) TEXT → Pos.1	FORMAT(20A4)
2) A1, A2, SETOUT, SPEED, ITMAX → Pos.2	FORMAT(E10.0, 3F10.0,I5)

3) IDATA, IPRINT, IPLOT, NBER, ISD, NO FORMAT(4I1,1X,I1,I4)

→ Pos.3

4) XL, YL, AMIN, SF(1), SF(NO) FORMAT(5F10.3)

→ Pos.4

5) KFDIM, NSYM FORMAT(2I2)

KFDIM Zahl der composite-particle-Gruppen
Beispiel:
Im $[A_3B]_2$-Spinsystem von Perfluorisobuten sind 4 composite-particle-Gruppen vorhanden. Ein einzelner Spin kann folglich auch eine composite-particle-Gruppe darstellen.

NSYM Zahl der Charakterentafeln
Für DAVCYM und DAVCYM2 sind mehrere Charakterentafeln erforderlich, da die Symmetrie der Subspektren nicht immer der Spinsymmetrie des Moleküls entspricht (vgl. Kap.7). Für jede mögliche Gruppenordnung wird deshalb eine Charakterentafel eingegeben.

Pos.6-8 werden NSYM mal durchlaufen. Die Charakterentafeln werden nach abnehmender Gruppenordnung sortiert. Als letzte Charakterentafel wird die C_1-Tafel erwartet.

6) IZR(I), IZK(I), IORDG(I) FORMAT(2I2,A4)

IZR(I) Zahl der irreduziblen Darstellungen (Rassen) in Charakterentafel I

IZK(I) Zahl der Klassen konjugierter Elemente in Charakterentafel I

IORDG(I) Symbol der Symmetriegruppe
→ Pos.5

7) (IFACTW(I, J), J=1, IZK(I)) FORMAT(10I2)

IFACTW(I, J) Zahl der Symmetrieoperationen in der J-ten Klasse konjugierter Elemente von Charakterentafel I
→ Pos.6

8) RCHR, (ROP(J), J=1, IZK(I)) FORMAT(1X,A4,10F6.3)

RCHR	Symbol der irreduziblen Darstellung
ROP(J)	Charakter der J-ten Klasse konjugierter Elemente → Pos.7

Für jede irreduzible Darstellung der aktuellen Charakterentafel ist eine Datenkarte vorgesehen.
Werden noch mehr Charakterentafeln eingelesen (NSYM), so erfolgen weitere Eingaben ab Pos.6.

9) N1, N2, (IOP(J), J=1, N1*N2) FORMAT(32I2)

→ Pos.8

Es werden alle Symmetrieoperationen der Hauptsymmetriegruppe der spinaktiven Kerne eingelesen. DAVCYM und DAVCYM2 prüfen, welche Symmetrieoperationen auch bei Subspektren anwendbar sind.
Im Gegensatz zu DAVSYM und DAVSYM2 müssen Kerne oder composite-particle-Gruppen, die durch eine Symmetrie in sich selbst abgebildet werden, nicht eingelesen werden. So reduziert sich die Eingabe bei Beispiel 2 in → Pos.8 wie folgt:
Beispiel: (12)(34)(5)(6)
Eingabe: 2 2 1 2 3 4.

10) NISO, I, MI, RES FORMAT(3I2,1X, F15.5)

NISO	Iso-Wert des Kernes oder der cp-Gruppe I
I	spinaktiver Kern bzw. cp-Gruppe
MI	Multiplizität der cp-Gruppe I
RES	Resonanzfrequenz der Gruppe I Symmetrisch äquivalente Kerne oder Gruppen erhalten automatisch gleiche Resonanzfrequenzen.

Als letzte Karte wird eine LEERKARTE eingelesen.

11) I, J, AIJ FORMAT(2I2,1X, F15.5)

I	spinaktiver Kern oder Gruppe I
J	spinaktiver Kern oder Gruppe J

AIJ Spin-Spin-Kopplung zwischen I und J
Es werden nur die von 0 verschiedenen Kopplungen eingelesen. Aus Symmetriegründen gleiche Kopplungen werden automatisch mit gleichen Werten belegt.

Als letzte Datenkarte dieser Position wird eine LEERKARTE eingelesen.

12) ALW, BALIC, BATILT, THRLW, THRBI, THRBT FORMAT(6F10.0)

→ Pos.11

13) Eingabe des experimentellen Spektrums

→ Pos.12

14) (NLL(I), I=1, 16) FORMAT(16I3)

→ Pos.13 (Dipol-Kopplungen fallen weg.)

15) (NSPL(J), J=1, 10) FORMAT(10I3)

→ Pos.14

16) PLL, PUL FORMAT(2F10.0)

→ Pos.15

Anhang 4 Unterprogrammstruktur von DAVSYM und DAVSYM2

Auf jeder Programmebene sind nur die ersten Aufrufe von Unterprogrammen aufgelistet.

```
DAVSYM(2)
          INITAL
                 SYSDEF
                        CHRBER
                        OPBER
                        EVAL
                        KLDINA
                               KLDINB
                                      KLDINC
                                      COPY
                                      POLMUL
                        OPANWB
                        BSBASF
                 SYNTH
                 WBPLOT
          SPIRAL
                 (DSYM)
                 ZEIT1
                 CORREL
                 COMPUT
                        PARSET
                               OPBER
                               OPANWB
                               DSYM
                                      TIME
                                      OPBER
                                      OPANWB
                                      VERGL
                                             VERGL2
                                      HAMMAT
                                             NBDIAG
                                             EHOUSS
                                             EQRT2S
                                             EHOBKS
                                      WBPLOT
                        SPECAL
                 JORGAU
                 EHOUSS
                 EQRT2S
                 EHOBKS
          FINAL
                 STATIS
                 WBPLOT
```

Anhang 5 Unterprogrammstruktur von DAVCYM und DAVCYM2

Auf jeder Programmebene sind nur die ersten Aufrufe von Unterprogrammen aufgelistet.

```
DAVCYM(2)
          INITAL
                 SYSDEF
                        CHRBER
                        OPBER
                        OPANW1
                        COMB
                               CMULT
                               SRBASF
                               OPBER
                               OPANW1
                 SYNTH
                 WBPLOT
          SPIRAL
                 (CYM)
                 ZEIT1
                 CORREL
                 COMPUT
                        PARSET
                               OPBER
                               OPANW1
                               CYM
                                      TIME
                                      DECSYM
                                             OPBER
                                             OPANW1
                                             CHRBER
                                      CSBASF
                                             SRBASF
                                      CHRBER
                                      OPBER
                                      OPANW2
                                      VERGL
                                             VERGL2
                                      HAMMAT
                                             NBDIAG
                                             EHOUSS
                                             EQRT2S
                                             EHOBKS
                                      WBPLOT
                        SPECAL
                 JORGAU
                 EHOUSS
                 EQRT2S
                 EHOBKS
          FINAL
                 STATIS
                 WBPLOT
```

Anhang 6 COMMON-Struktur von DAVSYM und DAVSYM2

CB01

SF(1024)	äquidistante Frequenzpunkte des experimentellen und berechneten Spektrums ($\vec{\omega}$)
SI(1024)	Intensitätspunkte des experimentellen Spektrums ($\vec{s}_{exp}$)
SIR(1024)	nach NSTEP zusammengefaßtes experimentelles Spektrum

CB02

P(60)	Resonanzfrequenzen, Kopplungskonstanten und sonstige spektrale Parameter in folgender Reihenfolge: ν_1, ν_2, ν_3,..., ν_n, J_{12}, D_{12}, J_{13}, D_{13},..., J_{1n}, D_{1n},..., D_{nn}, X0, ALW, BALIC, BATILT Parameter am Start eines Iterationsschrittes
PP(60)	wie P(60), jedoch inkrementierte Testparameter für iterative Suche
NLL(16)	Indexfeld auf Parameter in P(60), die iteriert werden sollen
NSPL(10,10)	Parameter, die unabhängig von der Symmetrie gleichgehalten werden sollen
NSPN	Zahl verschiedener gleichzuhaltender Parameter
PLL(16)	untere Parametergrenzen für die Iteration
PUL(16)	obere Parametergrenzen für die Iteration

CB03

B(1024,16)	JAKOBIsche Matrix ($\partial\vec{s}_{ber}/\partial\vec{p}_o$)
Y(1024)	basislinienkorrigiertes berechnetes Spektrum

CB04

RCHR(10,14)	Charakterentafel
IOP(30)	bereitgestellter Permutationsoperator
IOPFLD(420)	eindimensional abgespeicherte Permutationsoperatoren
IFACTW(10)	Zahl der Symmetrieoperationen in den Klassen konjugierter Elemente

CHECK(10)	Prüfung auf Zusammenfassung entarteter Rassen
A(10,10)	Spin-Spin-Kopplungskonstanten
D(10,10)	Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten
W(10)	Resonanzfrequenzen
ISO(10)	Iso-Werte
MTDIM(11)	Submatrizengröße ohne Symmetriefaktorisierung
IDIMF(10,11)	Dimension der Submatrizen mit Symmetrie-faktorisierung
IEINS(10)	Zahl der Einerzyklen in Permutationsoperatoren
N8DIFF(10)	Zahl der verschiedenen Zyklen > 1
I8OGT1(3,10)	Zahl der unterschiedlichen Zyklen zu N8DIFF
N8OGT1(3,10)	Ordnung der Zyklen > 1
SCHR(10,10)	Summe der Charaktere zu jeder Klasse
ISHIFT(10)	Zweierpotenzen

CB05

NA(10)	Indexfeld auf Resonanzfrequenzen in P und PP
NNA(10,10)	Indexfeld auf Spin-Spin-Kopplungen in P und PP
NQ [NP] [NN]	Gesamtzahl der Parameter in P und PP

CB06

SETOUT	Konvergenzkriterium
ITMAX	maximale Iterationszahl
NP [NPF]	Zahl der maximalen Iterationsparameter
NPS	Zahl der noch nicht zugeschalteten Iterationsparameter
NPR [NP] [K]	Zahl der aktuellen Iterationsparameter (NP-NPS)
SUM	Fehlerwert (Φ)
IGR	Steuerparameter für COMPUT
ITER	aktuelle Iteration (Laufzahl)
ITERM	Steuerparameter für verkürzten Output während der Testspiralabtastung

CB07

SINT	Gesamtintensität des experimentellen Spektrums
X0	Spektrenursprung (meist linke Grenze)
UM	digitale Auflösung
NO [N]	Zahl der Datenpunkte im Spektrum

RNOIS	rms-Wert des Rauschens
RFAC	rms-Wert am Ende der Iteration

CB08

YL	Länge der Intensitätsachse in cm
TEXT(20)	Titel des Jobs
XL	Länge der Frequenzachse in cm
IPLOT	Steuerparameter für Plotüberwachung
IPRINT	Steuerparameter für die Outputerstellung
SIP	Normierungsfaktor des experimentellen Spektrums
YLT	niedrigste Intensität des Spektrums nach Normierung
AMIN	Minimalintensität der Übergangsberechnung
ISD	Steuerparameter für eine Parametersuche in Richtung des negativen Gradienten $\vec{d}$

CB09 nicht besetzt

CB10

ILIN	I/O Kanal 1: Zwischenspeicher zum format-freien Lesen und Schreiben
IN [IOR]	I/O Kanal 5: Inputdatei
IO [IOW]	I/O Kanal 6: Outputdatei
IOP [IPO]	I/O Kanal 7: exp. Spektrum als Frequenz- und Intensitätspaare der Bandenmaxima
INT	I/O Kanal 11: mit SPECPREP vorbereitetes experimentelles Spektrum

CB11

A1	Korrelationsmatrixfaktor
A2	Korrelationsmatrixänderung
THRLW }	Zuschaltkorrelation für Iteration auf ALW
THRBI } [THR(3)]	Zuschaltkorrelation für Iteration auf BALIC
THRBT }	Zuschaltkorrelation für Iteration auf BATILT
ICYCLE	Iterationszyklus (Laufzahl)
ITHR(3)	Steuerung der Iterationsfreigabe von THR(3)
MULT	Hilfsgröße zur Berechnung von NSTEP

CB12

G(16)	negativer Gradientenvektor ($\vec{g}$)
DELS(16)	Inkrementierungsstärke der Iterationsparameter (δ)
TS(16)	Taylorserien-Korrekturvektor ($\vec{t}$)
SA(16)	Skalierungsfaktoren der HESSEschen Matrix
IKOUNT	Zahl der Aufrufe des Spektrengenerators

CB13

TT	aktuelle CPU-Zeit
TOT	verbrauchte CPU-Zeit
TTO	CPU-Zeit am Start der Iteration
NCLOCK	Zahl der Aufrufe von ZEIT1

CB14

RINKOM(252,12)	Koeffizienten der aktuellen Linearkombinationen
RINKOU(91,12)	Koeffizienten der Linearkombinationen des letzten m_T-Wertes
LINKOM(252,12)	Basisfunktionen der aktuellen Linearkombinationen
LINK(252)	Zahl der Basisfunktionen in LINKOM
LINKOU(91,12)	Basisfunktionen der Linearkombinationen des letzten m_T-Wertes
LINKU(91)	Zahl der Basisfunktionen in LINKOU
IFBAS(1024)	Basisfunktionen
ISP(10)	entzerrte Basisfunktionen
ISVE(10)	Zwischenspeicher für ISP

CB15

INDI(700)	Indexfeld für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit
INDJ(700)	wie INDI
IFACT2(100)	Hilfsfeld für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Hamilton-Matrix
C(700)	Übergangsoperator
FACTOR(100)	wie IFACT2

CB16

W(1024)	Korrelationsmatrix
IM	Zahl der korrelierten Punkte
NSTEP	Spektrengruppierung

CB17

EIWERT(91)	aktuelle Eigenwerte
EIVALU(91)	Eigenwerte des letzten m_T-Wertes
EIVEKT(91,91)	aktuelle Eigenvektoren der diagonalisierten
[BHESS(91,91)]	Hamilton-Matrix bzw. der HESSEschen Matrix
[A(91,91)]	oder H^{-1}
[BB(91,91)]	
EIVEKU(91,91)	Eigenvektoren des letzten m_T-Wertes
HAM(4186)	Hamilton- bzw. HESSEsche Matrix in QL-Form
[A(4186)]	
Z(91)	Hilfsfeld für die Diagonalisierung

CB18 und CB19 nicht besetzt

CB20

SD(16)	normierter Gradientenvektor ($\vec{d}$)
XINT(16)	Zwischenspeicher für iterierte Parameter
SPSUM(5)	Fehlergedächtnis bei Spiraltest
IEND	Steuerparameter für CORREL

CB21 nicht besetzt

CB22

Y(1024)	berechnetes Spektrum ($\vec{s}_{ber}$) bzw.
[YB(1024)]	($\vec{s}_{ber}-\vec{s}_{exp}$)
SINT1	Integral des berechneten Spektrums

CB23 nicht besetzt

CB24

KFDIM	Zahl der spinaktiven Kerne
NRASS [IZR]	Zahl der irreduziblen Darstellungen
NKLASS [IZK]	Zahl der Klassen konjugierter Elemente

IGROUP	Symmetriegruppe
NZAHL [ISUM]	Gruppenordnung

CB25 (nur DAVSYM2)

NANF(6)	1. Datenpunkt der Teilspektren im Frequenzfeld
NEND(6)	letzter Datenpunkt der Teilspektren
NBER	Zahl der Teilspektren, die zum experimentellen lineshape verknüpft wurden

Anhang 7 COMMON-Struktur von DAVCYM und DAVCYM2

An dieser Stelle werden nur COMMON-Blöcke aufgeführt, die von Anhang 6 abweichen.

CB04

RCHR(14)	bereitgestellte Charaktere einer irreduziblen Darstellung
RCHRFL(300)	eindimensionales Feld der Charakterentafeln
IOP(30)	bereitgestellter Permutationsoperator
IOPFLD(420)	eindimensionales Feld der Permutationsoperatoren
IFACTW(10)	Zahl der Symmetrieoperationen in den Klassen konjugierter Elemente
A(10,10)	Spin-Spin-Kopplungskonstanten
W(10)	Resonanzfrequenzen
ISO(10)	Iso-Werte
MULT(10)	Multiplizitäten der composite-particle-Gruppen
SM(10)	Multiplizität der aktuellen composite-particle-Zustände
SMAX(10)	aktueller Gesamtspin I_{akt} der cp-Gruppen
CHECK(10,5)	Prüfung auf Zusammenfassung entarteter Rassen

CB24

KFDIM	Zahl der spinaktiven Kerne bzw. cp-Gruppen
NZRASS [IZR]	Zahl der irreduziblen Darstellungen der angewandten Charakterentafel
IZK	Zahl der Klassen konjugierter Elemente der angewendeten Charakterentafel

IGROUP	Symmetriegruppe der aktuellen Charakterentafel
NZAHL	Gruppenordnung der angewandten Charakterentafel
NSYM	Zahl der Charakterentafeln
NZMAX	Gruppenordnung der größten Charakterentafel
IZL	Zahl der irreduziblen Subspektren

CB26

T(100,10)	composite-particle-Zustände der Subspektren
SPVEKT(9,10)	mögliche Spinzustände I_{akt} einer cp-Gruppe
IDEG(9,10)	Spinmultiplizitäten $g(I_{max};I_{akt})$
IGDEG(100)	Entartung der Subspektren H(S)
MTDIM(25)	Submatrizengröße vor Symmetriefaktorisierung
MTDIMS(25)	Zahl der Subspektren zu den möglichen m_T-Werten
IDX(100)	Symmetrieentartung der Subspektren
TOTSP(4100)	m_T-Werte der Basisfunktionen
IDIMF(10,23)	Dimension der Submatrizen mit Symmetriefaktorisierung

Teil II

Synthesen für pentachlorphenylsubstituierte Phosphorverbindungen

1. Einleitung

Heute leben mehr als 4 Milliarden Menschen auf der Erde, von denen 20% an Unterernährung leiden. Da ohne einen wirksamen Pflanzenschutz zwei Drittel der möglichen Welternte verloren gingen und selbst mit Anwendung chemischer Substanzen noch ein Drittel durch Schädlinge oder Krankheiten vernichtet wird [1], muß die Bedeutung des Pflanzenschutzes bei weiter wachsender Weltbevölkerung in den nächsten Jahrzehnten ständig zunehmen. Der chemische Pflanzenschutz ist folglich keine profitsüchtige Umweltvergiftung sondern eine Sicherstellung der Ernährung künftiger Generationen.

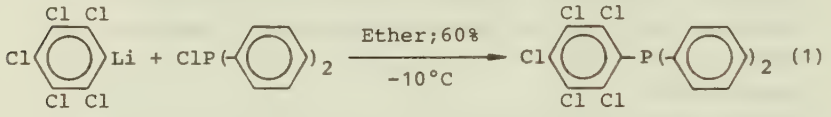
Eine Hauptstütze dieser Ernährung bilden die vielartigen gezüchteten Getreidesorten, die zwar große Erträge garantieren aber auch leicht von Krankheitserregern befallen werden. Beim Weizensteinbrand (Tilletia caries) führte dies im Jahre 1940 zur weitverbreiteten Anwendung von Hexachlorbenzol (HCB) als Saatbeizmittel. HCB muß aber in hoher Dosierung angewendet werden und ist im Boden nur schwer abbaubar [2]. Deshalb ist sein Gebrauch heute stark eingeschränkt und man weicht auf substituierte Chloraromaten aus.

Ein anderes Wirkungsspektrum zeigen die als Insektizide eingesetzten Phosphorsäure- und Phosphonsäureester. Durch gezielte Substitution der meist aromatischen Verbindungen erreicht man eine Acetylcholinesteraseblockierung bei Insekten verbunden mit nur geringer Warmblütertoxizität.

Wichtige Erkenntnisse erwarten wir von einer Kombination fungizider Polychloraromaten mit der insektiziden Phosphonsäuregruppierung. Bisher sind jedoch keine funktionalisierbaren Verbindungen mit direkter Bindung der Pentachlorphenylgruppe an den Phosphor bekannt. Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Synthese solcher pentachlorphenylsubstituierter Organophosphorverbindungen, die später auf ihre biologische Wirkung getestet werden sollen.

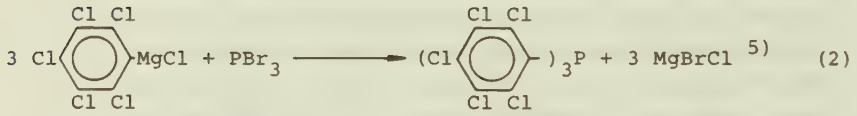
2. Reduktive Michaelis-Becker-Reaktion: Darstellung des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylesters (21)

Pentachlorphenylsubstituierte Phosphorverbindungen mit direkter C-P-Verknüpfung wurden bisher wenig untersucht. Alle beschriebenen Verbindungen werden über metallorganische Reaktionen erhalten [3] und führen ausschließlich zu tertiären aromatischen Phosphinen:

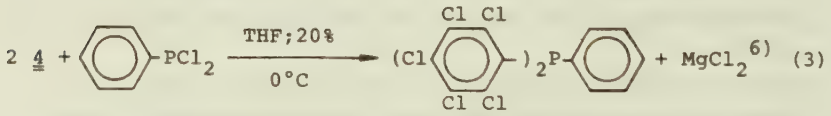


1 2 3 (1)

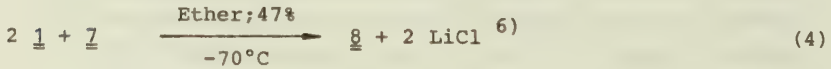
+ LiCl [4]



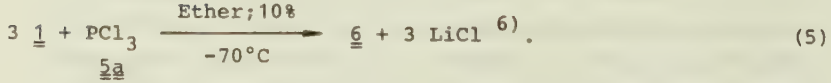
4 5b 6 (2) [5]



7 8 (3) [6]



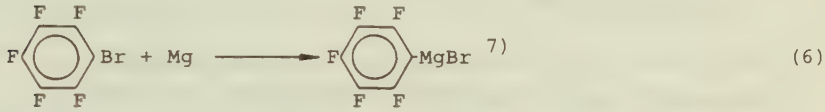
(4) [6]



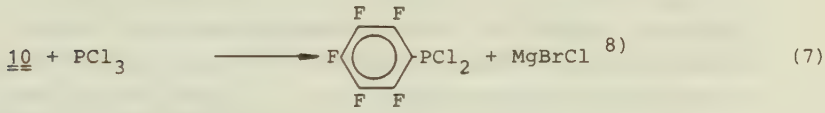
(5) [6].

S.S. Dua et al. [6] oxidierten die tertiären Phosphine unter drastischen Bedingungen ($Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, Eisessig) fast quantitativ zu den entsprechenden Phosphinoxiden. Alle beschriebenen Verbindungen sind nicht funktionalisierbar und eröffnen keine Wege in die Chemie der gewünschten Phosphonig- oder Phosphonsäureester.

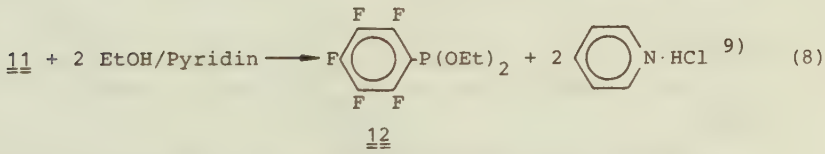
Ein Reaktionsablauf, der zur gewünschten Verbindungsklasse führen sollte [(6)-(8)], wurde bei den analogen fluorierten Verbindungen erfolgreich angewendet. Ausgehend von Brompentafluorbenzol (9) wird über eine Grignardreaktion Phosphonigsäuredichlorid 11 zugänglich, welches mit Alkoholen zum Phosphonigsäureester 12 reagiert.



(6)

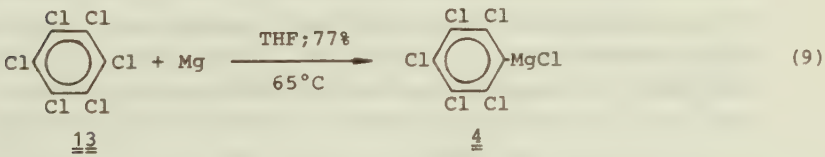


(7)



(8)

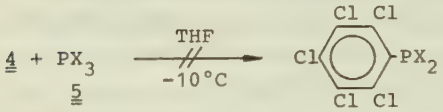
Die erste Stufe dieser Reaktionsfolge ist auf Hexachlorbenzol (13) übertragbar. 1957 beschrieben H.E. Ramsden et al. [10] die Bildung des (Pentachlorphenyl)magnesiumchlorids (4).



(9)

Es bietet sich an, auch dieses Reagenz in stöchiometrischen Mengen mit Phosphortrihalogeniden umzusetzen. Deshalb wurden hier die Umsetzungen von C_6Cl_5MgCl mit PCl_3 und PBr_3 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -10°C studiert. Es resultiert in allen Umsetzungen laut $^{31}P\{^1H\}$-NMR ein kom-

plexes Reaktionsgemisch, dessen Aufarbeitung wegen der Vielzahl entstehender Produkte nicht lohnenswert schien.

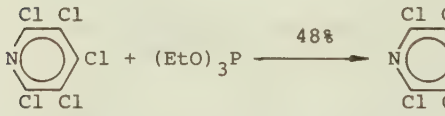


(10)

X = Cl, Br

Hier endet also die Analogie zu den Pentafluorphenylverbindungen. Um die erhoffte Chemie dennoch weiterzutreiben sind grundsätzlich andersartige Reaktionen notwendig.

Wichtige Methoden zur Knüpfung von C-P-Bindungen sind die Michaelis-Arbuzov- und Michaelis-Becker-Reaktion, welche im Arbeitskreis G. Hägele eingehend studiert werden. Mit der Michaelis-Arbuzov-Reaktion kann so in das ähnlich gebaute Pentachlorpyridingerüst eine Phosphonatgruppe eingeführt werden [11-14].



(11)

Die Reaktivität des Hexachlorbenzols (13) ist aber derart gering, daß auch durch $NiCl_2$-Katalyse nach P. Tavs [15] keine Phosphonylierung beobachtet wird. Die sicherlich reaktiveren Substanzen Brompentachlorbenzol und Pentachloriodbenzol wurden nicht näher in Betracht gezogen, weil auf das leicht zugängliche 13 als Edukt Wert gelegt wurde. Deshalb galt unser besonderes Interesse der Michaelis-Becker-Reaktion (12), die sich durch wesentlich gesteigerte Reaktivität

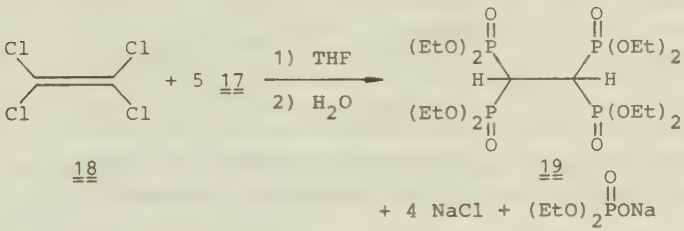
(12)

R = Alkyl-, Aryl-

X = F, Cl, Br, I

gegenüber der Michaelis-Arbuzov-Reaktion auszeichnet.

In vorangegangenen Untersuchungen stellten wir fest, daß die Reaktivität des Natriumdiethylphosphits (17) maßgeblich durch Solventien beeinflußt wird. So reagiert 17 mit Tetrachlorethylen (18) in Ethanol quantitativ zum Triethylphosphat, während in Tetrahydrofuran (THF) die gewünschte Phosphonylierung eintritt und der Ethan-1,1,2,2-tetrakisphosphonsäureoctaethylester (19) gebildet wird [16].

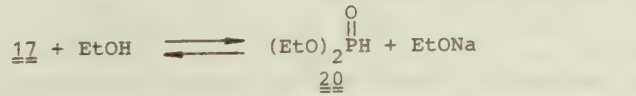


(13)

Offensichtlich steuern Solventien die ambidenten Phosphitanionen.

(14)

In alkoholischen Solventien treten zusätzlich sekundäre Austauschreaktionen auf.



(15)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Messungen lassen vermuten, daß in Lösungen von Diethylether, THF und ähnlichen Ethern vorwiegend 17a, in Benzol 17b und in Ethanol ein Gemisch nach (15) vorliegt [17].

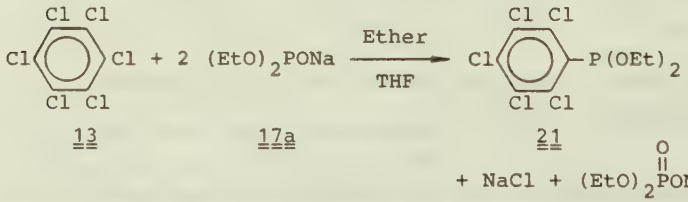
Mit Kenntnis dieser Befunde lag es nahe, das Prinzip der solvensaktivierten Phosphonylierung auf Hexachlorbenzol (13) anzuwenden.

Bringt man aber die Reaktanden Hexachlorbenzol (13) und Natriumdiethylphosphit (17) in homogener Lösung in den Solventien THF oder Diethylether auf Rückflußtemperaturen, so tritt selbst bei 20 stündigem Erwärmen keine Umsetzung

Tab.2.1 Solvensabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P von $(EtO)_2PONa$

Solvens	Konzentration	δ_P(ppm vs. H_3PO_4)
Diethylether	gesättigt	153.7
THF	1 molar	150.7
Dioxan	1 molar	151.2
Diglyme	1 molar	153
Benzol	gesättigt	30.6
Ethanol	1 molar	48 (breit)

ein. Erhitzt man ferner eine Suspension von 13 in einer gesättigten Lösung von 17 oder auch umgekehrt, ist ebenfalls keine Reaktion der beiden Komponenten festzustellen.
Liegen jedoch 13 und 17 simultan als Festkörper in einer Suspension der gesättigten Lösung vor, so bildet sich in einer heterogenen Reaktion der (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21).



13 17a 21 (16)

Mit dieser von uns als "Reduktive Michaelis-Becker-Reaktion" bezeichneten Umsetzung gelingt es erstmals, unter der Michaelis-Becker-Reaktion ähnlichen Bedingungen einen Phosphonigsäureester statt des üblicherweise erwarteten Phosphonsäureesters zu erhalten. 21 ist destillativ (Sdp. 120°C/ 0.1 Torr) von den Nebenprodukten abtrennbar und fällt als farblose viskose Flüssigkeit an. In Reinform schmilzt der (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) bei 28°C.

Trotz vielfältiger Bemühungen gelang es bisher nicht, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären. Aus den Nebenprodukten und den erzielten Ausbeuten lassen sich aber einige

Rückschlüsse über den wahrscheinlichen Ablauf ziehen. Durch die oben angedeuteten Kombinationsversuche der Reaktanden (1-4 in Tab.2.2) wird zunächst bewiesen, daß

Tab.2.2 Kombinationsversuche von Hexachlorbenzol (13) und Natriumdiethylphosphit (17) in Ether und THF

	13	17	Reaktion nach (16)
1	gelöst	gelöst	-
2	Suspension	gelöst	-
3	gelöst	Suspension	-
4	Suspension	Suspension	+

es sich bei der "Reduktiven Michaelis-Becker-Reaktion" um eine Festkörperumsetzung handelt. Da der gebildete Phosphonigsäureester 21 in Ether und THF gut löslich ist, sorgt das Solvens für den Abtransport des Produktes vom Ort der Umsetzung und schiebt auf diese Weise bei effizienter Rührung das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite.

Ein weiteres Argument für eine Festkörperreaktion ist die größere Ausbeute an 21 in Ether. Natriumdiethylphosphit (17) ist nämlich in Ether schlechter löslich als in THF. Während in THF die Optimierungsgrenze der Ausbeute bei 18% liegt, konnte sie in Ether durch systematische Variation des Eduktverhältnisses 13/17 auf 44% gesteigert werden. Die beste Ausbeute wird bei einem molaren Verhältnis 13/17 von 1/3 erreicht.

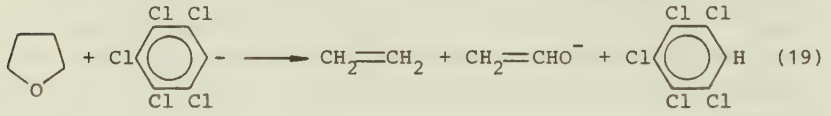
Dieser überstöchiometrische Einsatz des Phosphits 17 ist durch Nebenreaktionen erklärlich, in denen 17 in weniger reaktive Formen überführt wird, die wir durch $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR nachweisen können.

$$2\ (EtO)_2PONa \longrightarrow (EtO)_3P + EtOP(ONa)_2 \qquad (17)$$
$$\underset{17}{} \qquad\qquad \underset{15}{}$$

$$15 + 17 \longrightarrow (EtO)_2POP(OEt)_2 + EtONa \qquad (18)$$
$$\underset{22}{}$$

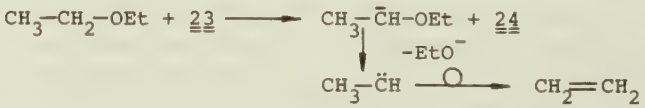
Es ist anzunehmen, daß die Halogenkomponente 13 die Reak-

tionen nach (17) und (18) katalysiert. Eine Hemmung der Rückreaktion wird durch die gute Löslichkeit von 15 (δ_p= 137.7 ppm) und 22 (δ_p=127.2 ppm) in etherischen Solventien wahrscheinlich.
Andere Nebenreaktionen betreffen das Hexachlorbenzol (13). So wurde im Reaktionsgemisch Pentachlorbenzol (24) und Pentachlorethylbenzol (25) identifiziert. Diese Beobachtung gibt Anlaß zur Diskussion carbanionischer Übergangszustände. Das Pentachlorphenylanion 23 ist besonders in Diethylether längere Zeit beständig und kann für präparative Umsetzungen benutzt werden [6]. In THF hingegen zersetzt es sich schnell zum Pentachlorbenzol (24). Die Protonen stammen hierbei nicht aus Wasserspuren sondern entstehen durch nukleophilen Angriff von Basen an THF [18].



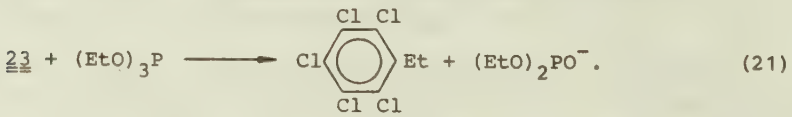
23 24 (19)

Auch Diethylether kann durch starke Basen unter H^+-Abspaltung in α-Stellung angegriffen werden an die sich ein Zerfall in Ethen und Ethanolat anschließt [19] (α-Eliminierung).



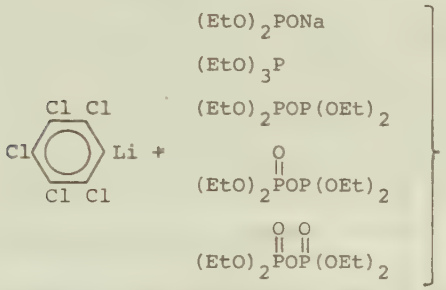
(20)

Für Diethylether werden aber stärkere Basen benötigt und dementsprechend wird bei der Umsetzung nach (16) in Ether weniger Pentachlorbenzol (24) gefunden als in THF.
Pentachlorethylbenzol (25) kann durch nukleophilen Angriff des Carbanions 23 an einer Ethoxygruppe gebildet werden, z.B.



15 25 17a (21)

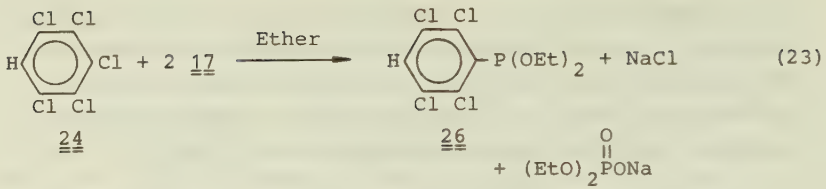
Um die Theorie der carbanionischen Zwischenstufe weiter zu erhärten, wurden in Diethylether Umsetzungen von Pentachlorphenyllithium mit jenen phosphorhaltigen Verbindungen studiert, die wir als Nebenprodukte fanden oder als mögliche Zwischenprodukte diskutierten.



(22)

In keiner der Umsetzungen nach (22) ist nach $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR der durch Festkörperreaktion (16) gebildete (Pentachlorphenyl)phosphonigsäureester 21 mit δ_P=164 ppm* nachweisbar. In Unterschied zu (16) wurden die Reaktionen nach (22) in homogener Phase durchgeführt, so daß die negativen Ergebnisse keine Rückschlüsse auf eine Carbanionenzwischenstufe in der Festkörperreaktion zulassen.
Im Reaktionsgemisch von (16) sind schließlich noch Folgereaktionen der Nebenprodukte Pentachlorbenzol (24) durch GC/MS/NMR-Methoden nachzuweisen. Nach Stabilitätsbetrachtungen der möglichen Carbanionen von 24 sollte die para-Stellung zum Proton am leichtesten angreifbar sein. Für die Reaktivität dieses Chloratomes spricht die Identifizierung des analog (19) bzw. (20) erhältlichen Reduktionsproduktes 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol. Zusätzlich entsteht aus 24 nach (23) in geringen Mengen der (Tetrachlorphenyl)phosphonigsäureester 26 (δ_P=162 ppm)*. Die Stellung der Phosphonigestergruppierung wurde nicht bewiesen; aber auch hier sollte die para-Stellung zum Proton wahrscheinlich sein. Bei präparativen Umsetzungen nach (23) im Solvens THF erhält man neben dem Hauptprodukt 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol ca. 10%

*Die δ_P-Werte von 21 und 26 schwanken bis zu 1 ppm je nach Konzentration und Lösungsmittel.



24 26 (23)

Phosphonigester 26. Hier bietet sich der Vergleich mit einer von M.C. Démarcq [20] beschriebenen Umsetzung von 24 und 17 in Ethanol an. Démarcq findet ebenfalls 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol als Hauptprodukt neben Spuren (2,3,5,6-Tetrachlorphenyl)phosphonsäurediethylester. Es wird der Einfluß des verwendeten Solvens deutlich, da in THF der Phosphonigester 26 in Ethanol hingegen der Phosphonsäureester gebildet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang keine endgültige Klärung des Reaktionsmechanismus von (16), aber die diesbezüglichen Versuche halfen, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Die phosphitverbrauchenden Nebenreaktionen (17) und (18) nachen einen überstöchiometrischen Einsatz des Natriumdiethylphosphits (17) erforderlich. Andererseits wird aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte eine Umsetzung in Diethylether vorgezogen. Bei effizienter Rührung und einem Verhältnis $C_6Cl_6/(EtO)_2PONa$ von 1/3 wird in Diethylether eine Ausbeute an (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) von 44% erzielt. Dies ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber den anfänglichen Ausbeuten von 10% bei Umsetzungen in THF.

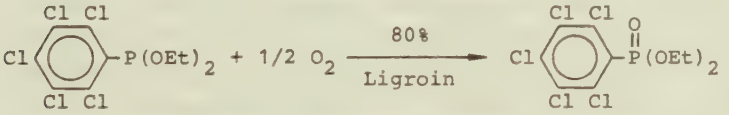
Natürlich versuchten wir die analogen Phosphonigsäuremethyl- und Phosphonigsäureisopropylester durch Umsetzung von C_6Cl_6 mit $(MeO)_2PONa$ und $(iPrO)_2PONa$ darzustellen. In beiden Fällen finden wir jedoch keine C-P-Verknüpfung der Pentachlorphenylgruppe mit dem eingesetzten Phosphitreagenz.

3. Umsetzungen des (Pentachlorphenyl)-phosphonigsäurediethylesters (21)

Mit der Darstellung des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylesters (21) durch die "Reduktive Michaelis-Becker-Reaktion" gelang der Einstieg in die Chemie funktionalisierbarer Pentachlorphenylphosphorverbindungen. Der Ester 21 ist zudem eine reaktive P^{III}-Verbindung, die ihrerseits zahlreiche Folgereaktionen erlaubt. Einige Reaktionstypen sollen exemplarisch beschrieben werden. Die treibende Kraft der untersuchten Reaktionen ist der Übergang des Phosphors in die vierfach koordinierte Form.

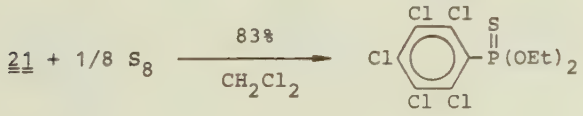
3.1 Oxidation und Sulfurierung

Bei Umsetzung (16) fällt der Ester 21 als farblose Flüssigkeit an. Eine inerte Handhabung von 21 ist wegen seiner leichten Oxidierbarkeit von Bedeutung. Läßt man 21 offen stehen, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer weißen Kruste, dem (Pentachlorphenyl)phosphonsäurediethylester (27). Durch Einleiten von elementarem Sauerstoff in eine Ligroinlösung von 21 wird der Phosphonsäureester 27, ein farbloser Festkörper (Schmp. 70°C), präparativ zugänglich.



21 27 (24)

So läßt sich auch eine Sulfurierung des Esters 21 mit Schwefel in Dichlormethan zum ebenfalls farblosen (Pentachlorphenyl)thiophosphonsäure-O,O-diethylester durchführen (Schmp. 87°C). Eine Pistschimuka-Umlagerung zum (Pentachlor-



28 (25)

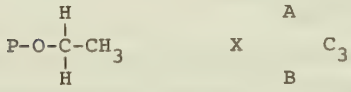
phenyl)phosphonsäure-O,S-diethylester wird nicht beobachtet.

Die 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektren der ABC_3X-Spinsysteme in 21, 27 und 28 sind stark abhängig vom Valenzzustand des Phosphors (Tab.3.1). Die Parameter wurden durch klassische Iteration mit UEANMRITR [21] erhalten.

Tab.3.1 200 MHz ^{1}H- und 36.43 MHz ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen $C_6Cl_5P(X)(OEt)_2$ (20% in $CDCl_3$)
X = :, O, S

a) Nicht iteriert b) Nicht aufgelöst

Spinbezeichnungen:



	X = : 21	X = O 27	X = S 28	
ν_A	863.50(7)	858.83(2)	866.90(3)	Hz
ν_B	859.84(7)	843.37(2)	851.73(3)	Hz
ν_C	262.98 a)	277.75 a)	281.75 a)	Hz
J_{AB}	10.41(5)	10.07(2)	10.11(4)	Hz
J_{AC}	7.39(7)	7.11(2)	7.08(3)	Hz
J_{AX}	10.2 (1)	8.08(3)	9.12(6)	Hz
J_{BC}	6.65(7)	7.03(2)	7.01(3)	Hz
J_{BX}	9.1 (1)	8.72(3)	11.87(5)	Hz
J_{CX}	0.0 b)	0.0 b)	0.0 b)	Hz
δ_A	4.318	4.294	4.335	ppm
δ_B	4.299	4.217	4.259	ppm
δ_C	1.315	1.389	1.409	ppm
δ_X	164.7	8.7	72.1	ppm
rms	0.142	0.098	0.157	

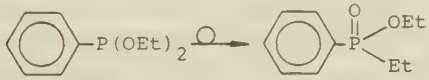
3.2 Michaelis-Arbuzov-Reaktionen von 21

Es liegt nahe, den neuen Phosphonigsäureester 21 als P^{III}-Komponente in Michaelis-Arbuzov-Reaktionen einzusetzen. Phosphonigsäuredialkylester besitzen nämlich eine größere Reaktivität im Sinne der Michaelis-Arbuzov-Reaktion als Phosphorigsäuretrialkylester [22]. Limitierender Faktor eines solchen Einsatzes ist die Auto-Arbuzov-Nebenreaktion (26).

(26)

R = Alkyl-, Aryl-
R'= Alkyl-

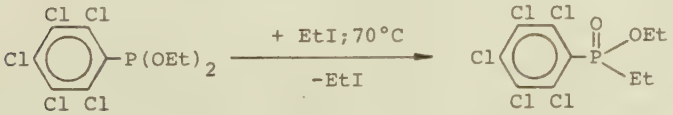
Während reines Triethylphosphit ohne Umlagerung nach (26) mehrere Stunden auf 250-300°C erhitzt werden kann, tritt beim Phenylphosphonigsäurediethylester (29a) beim Erwärmen auf 240-260°C schnelle Selbstalkylierung ein [23].



(27)

29a 30

Liegen neben den Phosphonigestern noch Alkylhalogenide im Reaktionsgemisch vor, so sinken die für die Auto-Arbuzov-Reaktion erforderlichen Temperaturen. 29a lagert sich mit katalytischen Spuren Ethyliodid schon beim Erwärmen auf 70°C nach (27) um [24]. Der hier dargestellte (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) setzt sich unter diesen Bedingungen zum Ethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (31) um, der als Öl anfällt und aus n-Pentan kristallisiert (Schmp. 29-30°C).

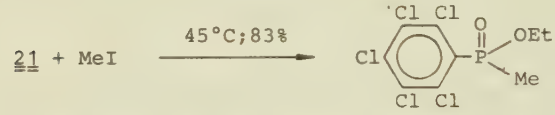


(28)

21 31

Nach $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Befunden verläuft die Umsetzung quantitativ.

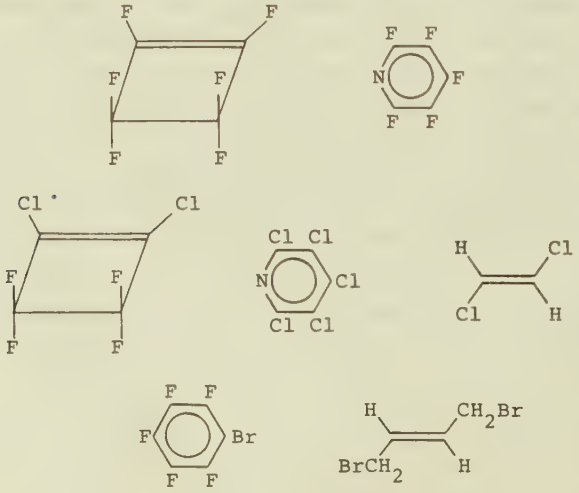
Trotz der nicht unterdrückbaren Auto-Arbuzov-Nebenreaktion wurden zahlreiche Synthesen von Phosphinsäureestern ausgehend von 29 bei Temperaturen zwischen 70 und 200°C beschrieben [24]. Auch 21 kann für Hetero-Arbuzov-Reaktionen eingesetzt werden. So erhält man mit überschüssigem Methyliodid unter milden Bedingungen Methyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (32), der nach Abziehen leichtflüchtiger Komponenten als kristalliner Festkörper (Schmp. 102-103°C) isolierbar ist.



(29)

32

Da sich 21 bei Temperaturen über 120°C aber stets nach (28) umlagert, müssen die eingesetzten Halogenkomponenten hohe Reaktivität aufweisen. Deshalb scheiterten die Umsetzungen mit den nachfolgend aufgeführten Verbindungen, die nach Gesichtspunkten einer möglichen biologischen Wirkung ausgewählt worden waren. Nach unseren Befunden bildet sich bei der Umsetzung von 21 mit diesen Substanzen ausschließlich das Auto-Arbuzov-Produkt 31.



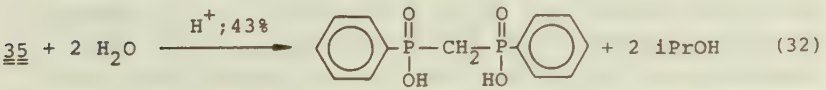
Nach der erfolgreichen Umsetzung von 21 mit Methyliodid (29) wurde nun das Verhalten von 21 mit Diiodmethan (33) studiert. Als Vergleich lag eine Untersuchung von H.G. Henning [25] über die Michaelis-Arbuzov-Reaktion der verwandten Phenylphosphonigsäurealkylester 29 mit geminalen Dihalogenverbindungen vor. Phenylphosphonigsäurediethylester (29a) sollte mit 33 in doppelter Michaelis-Arbuzov-Reaktion zum Methylenbisphosphinsäureester führen. Henning beobachtet jedoch lediglich Einfachsubstitution zum (Iodmethyl)phenylphosphinsäurederivat 34. Diese und analoge Umsetzungen bestätigen, daß geminale Dihalogenverbin-

29a 33 34

dungen schlechter in bimolekularen Reaktionen gemäß S_N2 reagieren als Monohalogenverbindungen [25]. G.H. Dahl und B.P. Block [26] berichten über die Umsetzung von Phenylphosphonigsäurediisopropylester (29b) mit CH_2I_2. Hier führt eine doppelte Michaelis-Arbuzov-Reaktion tatsächlich zum Methylen-bis(P-phenyl)phosphinsäureisopropylester (35), der jedoch bei der Reaktionstemperatur nicht faßbar wird sondern autokatalytisch zur freien Säure 36 pyrolysiert.

29b 33 35

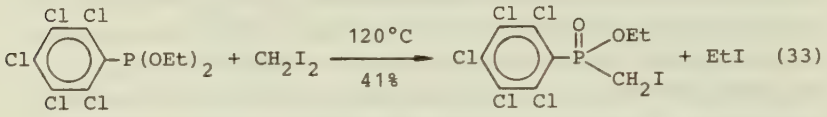
+ 2 iPrI



36

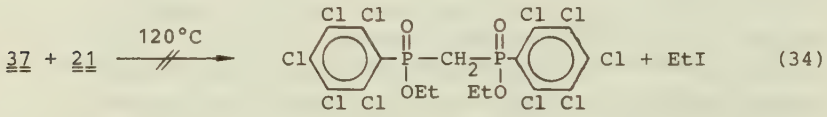
Die Ergebnisse der Umsetzung des hier synthetisierten Esters 21 mit Diiodmethan (33) sind mit Umsetzung (30)

vergleichbar. Wir beobachten nur die einfache Phosphinylierung von 33. Im Reaktionsgemisch findet man bei vollständiger Umsetzung von 21 den Iodmethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (37) und das Nebenprodukt



21 33 37

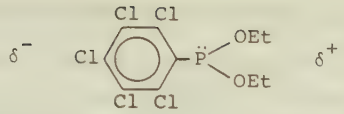
Ethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (31) im Verhältnis 1:1. Der farblose Ester 37 kristallisiert aus n-Hexan (Schmp. 137-139°C). Die Erzwingung der doppelten Phosphinylierung von 33 gelingt auch nicht durch zweistufige Reaktionsführung, weil oberhalb von 120°C wieder ausschließlich die Nebenreaktion (28) abläuft.



Dennoch steht mit dem Ester 37 eine interessante funktionelle Verbindung zur Verfügung, die Anlaß zu zahlreichen Folgereaktionen gibt. So könnte eine Wurtz-Reaktion zum Ethylen-1,2-bis(P-phenyl)phosphinsäureester führen. Auch Umsetzungen mit $(EtO)_2PONa$, mit Grignardverbindungen oder sogar die direkte Grignardierung sind denkbar. Weitere Derivatisierungen von 37 sollen Folgeuntersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Phosphonigester 21 keine sehr gute P^{III}-Komponente in Michaelis-Arbuzov-Reaktionen ist, da er an Reaktivität und sterischen Bau der Halogenkomponente hohe Anforderungen stellt. Eine Isomerisierung von 21 nach (28) ist bei höheren Reaktionstemperaturen meist bevorzugt.

Die Tendenz zur Selbstalkylierung wird verständlich durch den elektronegativen C_6Cl_5-Substituenten, der eine Bindungsschwächung der Ethylgruppen induziert.



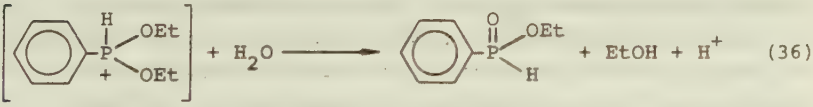
Bei niedrigen Reaktionstemperaturen wirkt sich der +M-Effekt der Pentachlorphenylgruppe aus, der die Nukleophilie des Phosphors in 21 reduziert und folglich eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion beeinträchtigt.

3.3 Reaktionen mit protischen Solventien

Weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylesters (21) wurden durch Reaktionen mit Wasser, Methanol und Ethanol gewonnen. Auch hier werden als Vergleich die entsprechenden Reaktionen des Phenylphosphonigsäurediethylesters (29a) herangezogen.

Phosphonigsäureester sind in der Regel sehr hydrolyseempfindlich. Diese Hydrolyse läuft in saurem Medium um Größenordnungen schneller ab als in neutraler oder alkalischer Lösung [27]. Dies läßt auf einen elektrophilen Reaktionsmechanismus mit einer Protonierung des Phosphors im Übergangszustand schließen [28]. Gibt man z.B. zu einem Gemisch aus 29a und Wasser eine Spur Säure, so erfolgt eine rasche quantitative Umsetzung zum Phenylphosphonigsäuremonoethylester (38). 38 ist oxidationsbeständig und

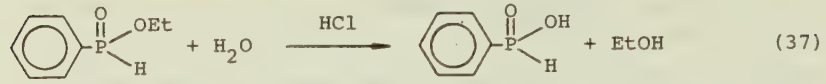
(35)



(36)

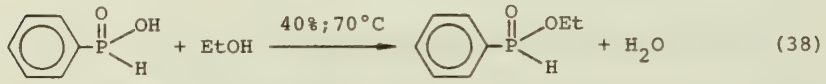
sogar destillierbar. Seine Stabilität ist mit Phosphonsäureestern zu vergleichen. Eine weitere Esterspaltung

zur Phosphonigsäure gelingt nur durch Kochen mit konzentrierten Säuren [28].



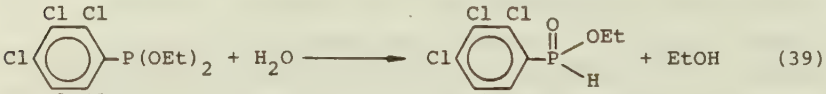
38 39

Die Möglichkeit einer Rückreaktion von (37) unterstreicht die Beständigkeit von 38 [27].

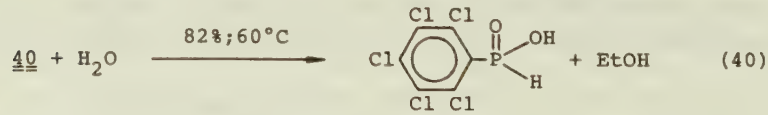


39 38

Der chlorsubstituierte Ester 21 weicht vom erwarteten Verhalten ab. Aus leicht saurer Lösung fällt erst nach geraumer Zeit der Halbester 40 aus. Durch den +M-Effekt der Pentachlorphenylgruppe wird die Elektronendichte am Phosphor wahrscheinlich so stark verringert, daß der vorgelagerte Protonierungsschritt erschwert ist. Zudem ist 40



21 40



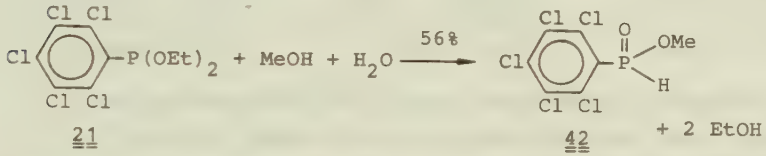
41

viel instabiler als der analoge Halbester 38. Saugt man frisch ausgefallenes 40 ab, so kann es in $CDCl_3$ gelöst und spektroskopisch identifiziert werden (Tab.3.2). Trocknet man 40 aber an der Luft, so ist nur noch das Zersetzungsprodukt (Pentachlorphenyl)phosphonigsäure (41) vorhanden. Wird die Reaktionslösung (39) unter Erwärmen eingeengt, kann 41 in 82% Ausbeute gewonnen werden (Schmp. 230-235°C). Es ist anzunehmen, daß 40 durch den starken

-I-Effekt der C_6Cl_5-Gruppe alkylierende Wirkung besitzt.

Nimmt man statt Wasser als Lösungsmittel eine wässrige ethanolische Lösung, so läuft die Reaktion ebenfalls wie in (39) und (40) beschrieben ab. Die Ausbeute an 41 sinkt jedoch auf 67%.

Wird 21 in technischem Methanol gelöst, fällt nach kurzem Schütteln ein voluminöser Festkörper aus, der als (Pentachlorphenyl)phosphonigsäuremonomethylester (42) identifiziert wurde.



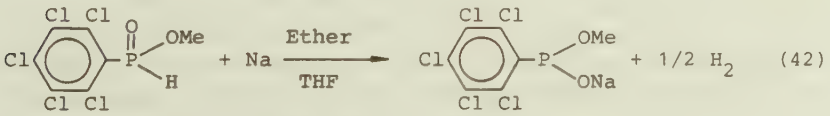
21 42 (41)

Im Gegensatz zu 40 kann der Halbester 42 isoliert und charakterisiert werden. Erst bei längerer Lagerung hydrolysiert 42 durch Feuchtigkeit zur Phosphonigsäure 41. Die größere Stabilität von 42 gegenüber 40 läßt sich dadurch begründen, daß Methylester in ihrem Verhalten den Säuren ähnlicher sind als den Ethylestern.

Tab.3.2 ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen 40, 42 und 41

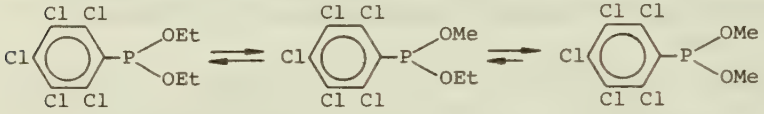
	40	42	41	
Solvens	20% in $CDCl_3$	ges. in DMF	ges. in DMF	
δ_P	20.2	17.2	8.1	ppm
$^1J_{PH}$	628	632	610	Hz

Phosphonigsäuremonoalkylester können als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Phosphinsäureestern nach Michaelis-Becker verwendet werden [29]. Wegen der geringen Löslichkeit des Natriumsalzes in THF bzw. Ether wurde diese Reaktionsmöglichkeit hier nicht näher untersucht.



42 43 (42)

Im Regelfall werden Phosphonigsäuredialkylester bei der Umsetzung mit Alkoholen umgeestert. Bevorzugt werden kurzkettige Alkohole durch längerkettige ersetzt, weil der niedriger siedende Alkohol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann [30]. Tatsächlich werden in der methanolischen Phase von Reaktion (41) die möglichen Umesterungsprodukte spektroskopisch identifiziert.



δ_P=164 ppm δ_P=168 ppm δ_P=171 ppm

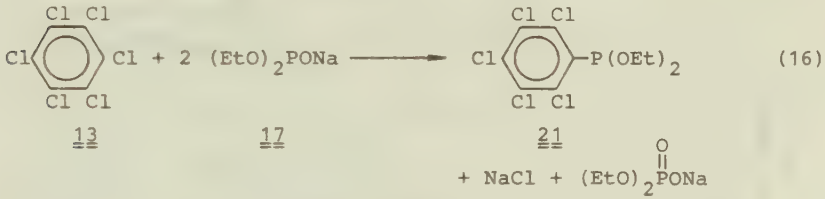
Das Austauschgleichgewicht liegt nach ^{31}P-NMR-Befunden eindeutig auf der Seite des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäuredimethylesters.
Geht man zum nächsthöheren Alkohol über und erhitzt Phenylphosphonigsäurediethylester (29a) in Ethanol auf Rückflußtemperaturen, wird keine Reaktion beobachtet. Der Chlorphenylester 21 hingegen wird durch das Nukleophil Ethanol abgebaut. Es resultiert eine quantitative Spaltung der P-C-Bindung.

21 24 15 (43)

Dies ist der erste uns bekannte Fall einer Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung durch Alkohole. Erklärlich wird das Verhalten des Esters 21 wiederum durch die elektronegative Pentachlorphenylgruppe, deren Carbanion $C_6Cl_5^-$ sich als gute leaving-group erweist.

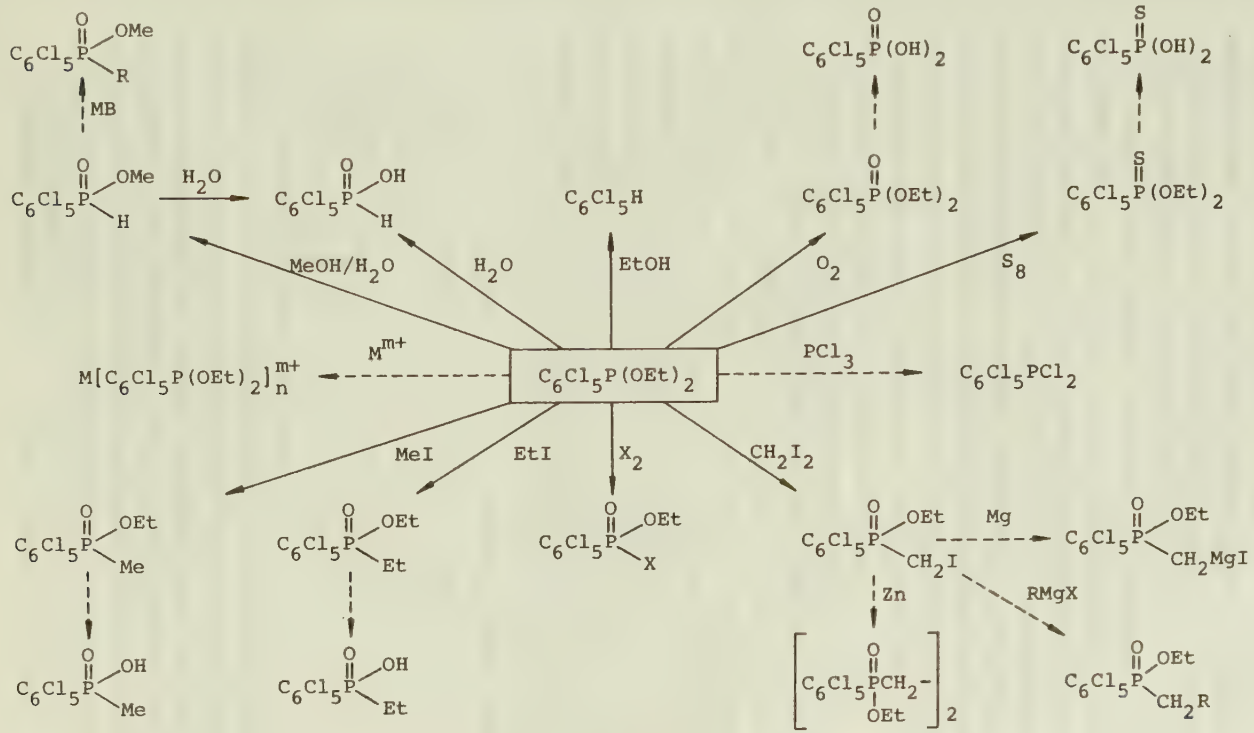
4. Zusammenfassung

Im Rahmen des präparativen Teiles dieser Arbeit gelang der Einstieg in die bisher unbekannte Stoffklasse der pentachlorphenylsubstituierten Phosphonig-, Phosphon- und Phosphinsäurederivate. Der Zugang erfolgte durch eine der Michaelis-Becker-Reaktion verwandte Festkörperumsetzung. Erstmals wird ein Phosphonigsäureester statt des erwarteten Phosphonsäureesters gefunden.



13 17 21 (16)

Diese von uns als "Reduktive Michaelis-Becker-Reaktion" bezeichnete Umsetzung wurde durch Studien zum Reaktionsmechanismus soweit optimiert, daß die farblose viskose Flüssigkeit 21 in 44% Ausbeute zugänglich wird.
Aufgrund der Dreibindigkeit des Phosphors ist der Ester 21 ein gutes Reagenz für zahlreiche Folgeumsetzungen, die meist durch den Übergang des Phosphors in die vierfach koordinierte Form charakterisiert werden können. Schema 3.1 gibt einen Überblick über die synthetischen Möglichkeiten. Es werden auch einige Umsetzungen aufgeführt, die experimentell noch nicht abgeschlossen sind.
Die Reaktionen von 21 werden nicht nur durch das freie Elektronenpaar, sondern auch durch die elektronegative Pentachlorphenylgruppe beeinflußt. Diese induziert eine Bindungsschwächung der Ethylgruppen, die sich durch eine starke Tendenz zur Selbstalkylierung (Auto-Arbuzov-Reaktion) bemerkbar macht. Der C_6Cl_5-Substituent bewirkt zudem eine Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung durch das Nukleophil Ethanol. Ein solches Verhalten ist ansonsten für Phosphonigsäureester ungewöhnlich.
Angaben über eine biologische Aktivität der dargestellten Verbindungen können noch nicht gemacht werden, da diesbezügliche Untersuchungen erst anlaufen.



Schema 3.1 Reaktionen des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylesters (21)

——————→ in dieser Arbeit beschrieben

- - - - - - - - → projektiert

5. Experimenteller Teil

Schmelzpunktapparatur Büchi 510; Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

^{31}P-NMR: HX 90 R, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH

^{1}H-NMR: WP 200, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH

MS: Varian MAT 311 A (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60-80 µA, Quellentemp. 150-200°C, Probentemperatur 100-200°C)

IR: Perkin Elmer 283

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt.

(Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21)

In einem 4 l-Dreihalskolben werden 1.5 l absol. Diethylether und 69 g(3.0 mol) Natrium in kleinen Stücken vorgelegt. Unter KPG-Rührung tropft man innerhalb von 5 h 414 g(3.0 mol) Diethylphosphit zu. Unter H_2-Entwicklung bildet sich Natriumdiethylphosphit (17), das als farbloser Festkörper ausfällt. Nach Ende der Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 2 h unter Rückfluß gekocht. Zur Suspension werden 285 g(1.0 mol) Hexachlorbenzol (13) in fester Form gegeben. Das heterogene System wird 8 h unter Rückflußbedingungen bei effizienter Rührung umgesetzt. Die etherische Phase wird abgetrennt und eingeengt. Die Reinigung des resultierenden gelben Öles erfolgt durch fraktionierende Destillation. Am Dünnschichtverdampfer (KDL 1; Leyboldt-Heraeus) werden im 1. Durchlauf bei 90°C/0.1 Torr leichtflüchtige Nebenprodukte abdestilliert. Im 2. Durchlauf bei 125°C/0.1 Torr erhält man als Destillat 165 g (44.5%; bezogen auf 13) farbloses 21.

Schmp. 28°C; δ_P = 164.7 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_{10}H_{10}Cl_5O_2P$ (370.34) Ber. C 32.43 H 2.70 Cl 47.87 P 8.36
Gef. C 32.5 H 2.3 Cl 46.3 P 8.4

IR(Film): 2990, 2960, 2940, 1510, 1470, 1390, 1365, 1330, 1300, 1160, 1090, 1050, 1025, 920, 860, 750, 680 cm^{-1}

MS (rel. Int): m/e = 372,370,368 (5,7,4) M^+, 337,335,333 (2,4,3)$(M - Cl)^+$, 316,314,312 (7,10,7)$(M - 2\ C_2H_4)^+$, 309,307,305 (4,8,4) $(M - C_2H_4Cl)^+$, 281,279,277 (7,13,10) $(M - C_4H_8Cl)^+$, 251,249,247 (4,5,4) $C_6Cl_5^+$, 216,214,212 (5,9,8) $C_6Cl_4^+$, 121 (38) $C_4H_{10}O_2P^+$, 93 (50) $C_2H_6O_2P^+$, 65 (100) $H_2O_2P^+$, 47 (46) OP^+, 45 (27) $C_2H_5O^+$, 43 (26) $C_2H_3O^+$, 29 (78) $C_2H_5^+$, 27 (44) $C_2H_3^+$

(Pentachlorphenyl)phosphonsäurediethylester (27)

6.0 g(16 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 50 ml Ligroin 60/80 gelöst. Bei Raumtemperatur leitet man 5 h einen langsamen trockenen Sauerstoffstrom durch die Lösung. Nach Abziehen des Solvens wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.0 g(80%) 27. Nach $^{31}P\{^1H\}$-NMR verläuft die Umsetzung quantitativ. Schmp. 70°C; δ_P = 8.7 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_{10}H_{10}Cl_5O_3P$ (386.34) Ber. C 31.09 H 2.59 Cl 45.88 P 8.02
Gef. C 31.9 H 2.3 Cl 46.5 P 7.8

IR(KBr): 2990, 2970, 2950, 1520, 1480, 1450, 1395, 1370, 1340, 1310, 1265, 1175, 1110, 1030, 970, 880, 805, 765, 690, 670, 600, 540, 505, 425 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 388,386,384 (19,30,20) M^+, 360,358, 356 (3,4,3)$(M - C_2H_4)^+$, 353,351,349 (23,42,31)$(M - Cl)^+$, 332,330,328 (20,32,21)$(M - C_4H_8)^+$, 325,323,321 (51,100,68) $(M - C_2H_4Cl)^+$, 297,295,293 (24,45,32)$(M - C_4H_8Cl)^+$, 252, 250,248 (14,19,13) $C_6Cl_5H^+$, 251,249,247 (6,8,6) $C_6Cl_5^+$, 109 (12) $C_2H_6O_3P^+$, 93 (14) $C_2H_6O_2P^+$, 81 (25) $H_2O_3P^+$, 65 (33) $H_2O_2P^+$, 47 (40) OP^+, 29 (47) $C_2H_5^+$, 27 (39) $C_2H_3^+$

(Pentachlorphenyl)thiophosphonsäure-O,O-diethylester (28)

6.0 g(16mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.0 g(31 mmol) Schwefel 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Dichlormethans wird überschüssiger Schwefel durch fraktionierendes Lösen in $CHCl_3$ abgetrennt. Nach

Umkristallisation aus Ligroin 60/80 erhält man 5.4 g(83%) 28.

Schmp. 87°C; δ_P = 72.1 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_{10}H_{10}Cl_5O_2PS$ (402.4) Ber. C 29.84 H 2.49 Cl 44.05 P 7.70 S 7.97
Gef. C 30.3 H 2.2 Cl 42.8 P 7.6 S 9.2

IR(KBr): 2980, 2930, 2900, 1520, 1470, 1440, 1390, 1365, 1340, 1325, 1300, 1160, 1100, 1020, 960, 875, 810, 785, 690, 630, 490 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 406,404,402,400 (9,21,40,16) M^+, 371,369,367,365 (16,52,100,83) $(M - Cl)^+$, 341,339,337 (26,47,38) $(M - C_2H_4Cl)^+$, 315,313,311,309 (31,57,78,50) $(M - C_4H_8Cl)^+$, 297,295,293,291 (26,28,19,10) $C_6Cl_4OPS^+$, 216,214,212 (7,12,12) $C_6Cl_4^+$, 93 (24) $C_2H_6O_2P^+$, 65 (48) $H_2O_2P^+$, 63 (22) O_2P^+, 29 (81) $C_2H_5^+$, 27 (40) $C_2H_3^+$

Ethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (31)

18.5 g(50mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) und 3.9 g(25 mmol) Ethyliodid werden 5 h bei 70°C umgesetzt. Die Reaktion verläuft nach $^{31}P\{^1H\}$-NMR quantitativ. Das resultierende Öl kristallisiert aus n-Pentan und wird aus n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 13.5 g(73%) 31.

Schmp. 29-30°C; δ_P = 41.9 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_{10}H_{10}Cl_5O_2P$ (370.34) Ber. C 32.43 H 2.70 Cl 47.87 P 8.36
Gef. C 32.7 H 2.9 Cl 47.1 P 8.4

IR(KBr): 2980, 2930, 2890, 1510, 1480, 1455, 1410, 1390, 1365, 1325, 1300, 1265, 1250, 1235, 1165, 1100, 965, 870, 785, 750, 735, 685, 510, 460 cm^{-1}

MS (rel.Int.): m/e = 372,370,368 (11,17,10) M^+, 337,335, 333 (41,86,64) $(M - Cl)^+$, 316,314,312 (16,25,17) $(M - 2\ C_2H_4)^+$, 315,313,311 (46,68,46) $(M - C_4H_9)^+$, 309,307,305 (24,44,36) $(M - C_2H_4Cl)^+$, 281,279,277 (14,28,27) $(M - C_4H_8Cl)^+$, 251, 249,247 (7,10,7) $C_6Cl_5^+$, 216,214,212 (13,10,14) $C_6Cl_4^+$, 93 (65) $C_2H_6O_2P^+$, 65 (54) $H_2O_2P^+$, 47 (84) OP^+, 29 (100) $C_2H_5^+$, 27 (52) $C_2H_3^+$

Methyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (32)

2.5 g(6.7 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 8.0 g(56 mmol) Methyliodid gelöst und 4 h unter Rückfluß umgesetzt. Laut $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR erfolgt quantitative Reaktion. Die leichtflüchtigen Verbindungen werden abdestilliert. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.0 g(83%) 32.
Schmp. 102-103°C; δ_P = 37.2 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_9H_8Cl_5O_2P$ (356.33) Ber. C 30.34 H 2.25 Cl 49.75 P 8.69
Gef. C 30.7 H 2.4 Cl 48.5 P 8.5

IR(KBr): 2980, 2930, 2900, 1520, 1480, 1440, 1400, 1360, 1330, 1305, 1240, 1160, 1100, 1030, 970, 890, 790, 750, 685, 485, 400 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 358,356,354 (8,12,8) M^+, 330,328, 326 (2,3,2)$(M - C_2H_4)^+$, 323,321,319 (24,48,38)$(M - Cl)^+$, 315,313,311 (11,17,15)$(M - C_3H_7)^+$, 314,312,310 (6,8,5) $(M - C_3H_8)^+$, 295,293,291 (20,46,36)$(M - C_2H_4Cl)^+$, 279, 277,275 (5,7,4) $C_6Cl_4O_2P^+$, 251,249,247 (2,4,3) $C_6Cl_5^+$, 216,214,212 (5,8,6) $C_6Cl_4^+$, 107 (8) $C_3H_7O_2P^+$, 79 (100) $CH_4O_2P^+$, 63 (12) O_2P^+, 47 (32) OP^+, 29 (28) $C_2H_5^+$, 27 (12) $C_2H_3^+$

Iodmethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäureethylester (37)

18.5 g(50 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) und 26.8 g(0.1 mol) Diiodmethan (33) werden 5 h bei 120°C umgesetzt. Während der Reaktion entstehendes Ethyliodid wird abdestilliert. Nach $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR entstehen bei vollständiger Umsetzung von 21 der Ester 37 und das Auto-Arbuzov-Nebenprodukt Ethyl(pentachlorphenyl)-phosphinsäureethylester (31) im ungefähren Verhältnis 1:1. Nach Abziehen von überschüssigem Diiodmethan verbleibt ein gelbliches Öl, das auf Zugabe von n-Hexan kristallisiert. Aus n-Hexan kann 37 vom leichter löslichen 31 abgetrennt und umkristallisiert werden. Man erhält 9.9 g (41%) farbloses 37.
Schmp. 137-139°C; δ_P= 30.2 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_9H_7Cl_5IO_2P$ (482.30) Ber. C 22.42 H 1.45 Cl 36.76 P 6.42
Gef. C 22.7 H 1.3 Cl 38.9 P 6.7

IR(KBr): 3010, 2990, 2930, 1510, 1470, 1450, 1440, 1390, 1375, 1365, 1345, 1335, 1320, 1300, 1225, 1160, 1110, 1100, 1030, 960, 875, 865, 800, 765, 730, 710, 690, 600, 575, 500, 430 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 486,484,482,480 (25,75,49,29) M^+, 449,447,445 (9,15,11)$(M - Cl)^+$, 421,419,417(5,9,7)$(M - C_2H_4Cl)^+$, 357,355,353 (60,81,59)$(M - I)^+$, 329,327,325 (18,31,21)$(M - C_2H_4I)^+$, 315,313,311 (60,83,65) $C_6Cl_5PO_2H^+$, 299,297,295 (16,25,18) $C_6Cl_5POH^+$, 265,263,261 (18,31,21) $C_6Cl_5CH_2^+$, 216,214,212 (16,21,15) $C_6Cl_4^+$, 205 (17) $CH_3IO_2P^+$, 142 (33) CH_3I^+, 128 (34) HI^+, 59 (100) $C_3H_7O^+$, 47 (64) OP^+, 29 (75) $C_2H_5^+$, 27 (48) $C_2H_3^+$

(Pentachlorphenyl)phosphonigsäure (41) aus 21 und Ethanol

10 g(27 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 100 ml technischem Ethanol gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der durch ^{31}P-NMR als (Pentachlorphenyl) phosphonigsäuremonoethylester (40) identifiziert wurde (δ_P = 17.7 ppm in $CDCl_3$). Beim Stehen über Ethanol wird 40 zur Phosphonigsäure 41 gespalten. Die Ethanolphase wird eingeengt, wobei weiteres 41 ausfällt. Der Festkörper wird abfiltriert, in verdünnter NaOH gelöst und durch Ansäuern und Abkühlen im Eisbad kristallisiert. Ausb. 5.7 g (67%) 41.

Schmp. 230-235°C; δ_P = 8.1 ppm (gesättigt in DMF)

$C_6H_2Cl_5O_2P$ (314.3) Ber. C 22.93 H 0.64 Cl 56.40 P 9.86
Gef. C 22.8 H 0.6 Cl 54.3 P 9.8

IR(KBr): 2700, 2470, 1335, 1310, 1220, 1200, 1175, 1110, 990, 870, 685, 670, 620, 520, 485, 425 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 316,314,312 (38,62,38) M^+, 281,279, 277 (15,30,22)$(M - Cl)^+$, 268,266,264 (28,48,28) $C_6Cl_5OH^+$,

252,250,248 (28,48,28) $C_6Cl_5H^+$, 251,249,247 (8,10,8) $C_6Cl_5^+$, 217,215,213 (8,12,10) $C_6Cl_4H^+$, 216,214,212 (18,30,20) $C_6Cl_4^+$, 120,118 (10,15) $C_4Cl_2^+$, 65 (100) $H_2O_2P^+$, 47 (75) OP^+, 36 (75) HCl^+, 37,35 (6,18) Cl^+

(Pentachlorphenyl)phosphonigsäure (41) aus 21 und H_2O

10 g(27 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 100 ml H_2O suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird eingeengt und der Festkörper abfiltriert. Die Reinigung erfolgt wie im letzten Versuch beschrieben. Ausb. 7.3 g(86%) 41. Physikalische Daten siehe letzter Versuch.

(Pentachlorphenyl)phosphonigsäuremonomethylester (42)

10 g(27 mmol) (Pentachlorphenyl)phosphonigsäurediethylester (21) werden in 100 ml technischem Methanol gelöst. Nach kurzem Rühren fällt 42 als voluminöser Festkörper aus. 42 wird abfiltriert, mit Ligroin 60/80 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausb. 5.0 g(56%) farbloses 42. Schmp. 129-130°C; δ_P = 20.2 ppm (20% in $CDCl_3$)

$C_7H_4Cl_5O_2P$ (328.34) Ber. C 25.61 H 1.23 Cl 53.99 P 9.43
Gef. C 24.6 H 1.1 Cl 53.7 P 9.4

IR(KBr): 2960, 2420, 1520, 1450, 1380, 1335, 1305, 1235, 1180, 1110, 1040, 1000, 970, 880, 790, 685, 620, 450, 435 cm^{-1}

MS (rel. Int.): m/e = 330,328,326 (29,37,25) M^+, 295,293, 291 (30,39,31)$(M - Cl)^+$, 252,250,248 (24,36,24)$C_6Cl_5H^+$, 216,214,212 (24,31,16) $C_6Cl_4^+$, 181,179,177 (10,21,18) $C_6Cl_3^+$, 144,142 (21,26) $C_6Cl_2^+$, 79 (100) $CH_4O_2P^+$, 47 (67) OP^+

6. Literaturverzeichnis

1) "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung", K.H. Büchel (Hrsg.), Thieme, Stuttgart 1977

2) H. Yersin, C. R. Acad. Agric. France 31, 24(1945)

3) T. Chivers und B. Wakefield in "Polychloroaromatic Compounds", H. Suschitzky (Hrsg.), Plenum Press, London 1974

4) M.D. Rausch, F.E. Tibbetts und H.B. Gordon, J. Organomet. Chem. 5, 493(1966)

5) J.M. Miller, J. Chem. Soc. A 1967, 828

6) S.S. Dua, R.C. Edmondson und H. Gilman, J. Organomet. Chem. 24, 703(1970)

7) E. Nield, R. Stephens und J.C. Tatlow, J. Chem. Soc. 1959, 166

8) D.D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe jr. und W.E. Mc Quistion, Inorg. Chem. 5, 457(1966)

9) M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, Naturwissenschaften 54, 89(1967)

10) 10a) H.E. Ramsden, A.E. Balint, W.R. Whitford, J.J. Walburn und R. Cserr, J. Org. Chem. 22, 1202(1957)

10b) S.D. Rosenberg, J.J. Walburn und H.E. Ramsden, J. Org. Chem. 22, 1606(1957)

11) Y.N. Ivashenko, L.S. Solugub, S.D. Moshchitskii und A.V. Kirsanov, Zhur. Obsh. Khim. 39, 1695(1969)

12) J. Bratt und H. Suschitzky, J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 1689

13) W. Boenigk, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981

14) W. Boenigk und G. Hägele, Chem. Ber. 116, 2418(1983)

15) P. Tavs, Chem. Ber. 103, 2428(1970)

16) 16a) Henkel KGaA (Erf. G. Hägele), Ger. Offen. DE 3,111,152 (30. Sept. 1982) [Chem. Abstr. 98, 126378w(1983)]

16b) G. Hägele und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse

17) G. Hägele, Chemiedozententagung, Tübingen 1981
18) R.B. Bates, L.M. Kroposki und D.E. Potter, J. Org. Chem. 37, 560(1972)
19) A. Maercker und W. Demuth, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1909
20) M.C. Démarcq, Bull. Soc. Chim. France 5, 1716(1969)
21) R.B. Johannesen, J.A. Ferretti und R.K. Harris, J. Magn. Reson. 3, 84(1970)
22) A.W. Frank in "Organic Phosphorus Compounds", G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), 4, Wiley-Interscience, London 1972
23) A.N. Pudovik und V.K.Krupnov, Zhur. Obsh. Khim. 38, 1287(1968)
24) Houben-Weyl XII/1, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1963
25) H.G. Henning, J. prakt. Chemie 29, 93(1965)
26) G.H. Dahl und B.P. Block, Inorg. Chem. 5, 1394(1966)
27) E. Cherbuliez, G. Weber und J. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta 46, 2464(1963)
28) M. Sander, Chem. Ber. 93, 1220(1960)
29) G.M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4291(1950)
30) F.W. Hoffmann, R.G. Roth und T.C. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5937(1958)

Herrn Prof. Dr. G. Binsch (Universität München) danke ich für Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei der Einarbeitung in den Münchner Iterationsalgorithmus.

Herrn Prof. Dr. Z. Luz und Mitarbeitern (Weizmann Institute of Science, Rehovot) danke ich für die herzliche Aufnahme im Frühjahr 1983. Die guten Arbeitsbedingungen halfen mir sehr, die Programmentwicklungen zu beschleunigen.
Herrn Prof. Dr. H.A. Staab und der Minerva Foundation gebührt mein Dank, durch ein Stipendium die finanziellen Voraussetzungen für meinen Forschungsaufenthalt in Israel geschaffen zu haben.

Herr Dipl.-Chem. M. Engelhardt und Herr cand. chem. K. Hansen führten einige Testrechnungen mit den neuen Programmen durch, was hier dankend anerkannt wird.

Für die außergewöhnlich guten Rechenmöglichkeiten gebührt Herrn Prof. Dr. J. Knop und den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Düsseldorf mein Dank.

Frau E. Wilke und Frau P. Pauer trugen durch ihre Hilfe bei einigen präparativen Arbeiten zum Gelingen der Arbeit bei.

Mein Dank gilt ferner der Fa. Henkel KGaA für die Durchführung von Elementaranalysen der synthetisierten Verbindungen.

Außerdem möchte ich mich bei allen Institutsangehörigen bedanken, die diese Arbeit förderten.

Lebenslauf

13. März 1955	geboren in Düsseldorf als Sohn des Studiendirektors Lothar Boenigk und seiner Ehefrau Erika Boenigk geb. Baums
1961 - 1965	Volksschulbesuch in Neuss
1965 - 1973	Staatl. Quirinus-Gymnasium, Neuss Abschluß der Abiturprüfung am 15.5.1973
Juli 1973 - Juni 1975	Wehrdienst in der Sanitätstruppe der Bundeswehr
Oktober 1975 - Juni 1981	Diplomstudiengang Chemie an der Universität Düsseldorf
21.2.1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
April 1980	Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
6.10.1980	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1.7.1981	Aushändigung der Diplomurkunde nach Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Hägele
Juli 1981 - Sept. 1981	wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
seit Okt. 1981	wissenschaftlicher Angestellter im selben Institut und Anfertigung dieser Dissertation
Febr. 1983 - April 1983	Forschungsaufenthalt am Weizmann-Institut in Rehovot (Israel)
seit Juni 1983	verheiratet mit Frau Dipl.-Chem. Dagmar Boenigk geb. Baumann

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606